Protonierung von Arylcarbenen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

KLAUS FRIEDRICH

aus Castrop-Rauxel

Bochum 1983

Protonierung von Arylcarbenen

Protonierung von Arylcarbenen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

KLAUS FRIEDRICH

aus Castrop-Rauxel

Bochum 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. R. Roth
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 1983

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 1980 bis Juli 1982 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für meine Eltern

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

ALLGEMEINER TEIL

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	7
3.	Reaktionen und Ergebnisse	8
3.1.	Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/ Vinylmethylether	8
3.1.1.	Desaminierungen von Benzylnitrosoharnstoff 18	9
3.1.1.1.	Darstellung von 18	9
3.1.1.2.	Desaminierungen von 18	9
3.1.1.3.	Desaminierungen von n-Butylnitrosoharnstoff 31 in Methanol/Vinylmethylether	12
3.1.1.4.	Desaminierungen von 18 in Methanol/Acetaldehyd	14
3.1.1.5.	Ergebnisse der Desaminierungen aus 3.1.1.2.	17
3.1.2.	Photolysen von Phenyldiazomethan 16 in Methanol/Vinylmethylether	18
3.1.3.	Photolysen von trans-Stilbenoxid 17 in Methanol/Vinylmethylether	21
3.1.4.	Diskussion der Ergebnisse	23
3.2.	Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/ Allyltrimethylsilan	26
3.2.1.	Photolysen von 16 in Methanol/Allyltrimethylsilan	26
3.3.	Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/ Isopropenylmethylether	28
3.3.1.	Desaminierungen von 18	28
3.3.2.	Photolysen von 16	30
3.3.3.	Photolysen von 17	32
3.3.4.	Diskussion der Ergebnisse	35
3.4.	Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/ Isobutylen	38
3.4.1.	Desaminierungen von 18	38
3.4.2.	Photolysen von 16	41

		Seite
3.4.3.	Photolysen von 17	42
3.4.4.	Diskussion der Ergebnisse	44
3.5.	Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/Oxetan	47
3.5.1.	Desaminierungen von 18	47
3.5.2.	Photolysen von 16	48
3.5.3.	Photolysen von 17	50
3.5.4.	Diskussion der Ergebnisse	52
3.5.4.1.	Photolyse von Diazoessigester 91 in Methanol/Vinylmethylether	53
3.5.4.2.	Photolyse von 91 in Methanol/Oxetan	55
3.6.	Diskussion der Ergebnisse aus 3.1. bis 3.5.	60
3.7.	Reaktionen des Phenylmethylcarbens 118 in Methanol	68
3.7.1.	Darstellung von trans-Dimethylstilbenoxid 121	69
3.7.2.	Photolyse von 121 in Methanol	70
3.8.	Reaktionen des Phenyläthylcarbens 128 in Methanol	71
3.8.1.	Darstellung von trans-Diäthylstilbenoxid 132	72
3.8.2.	Photolysen von 132 in Methanol	73
4.	Zusammenfassung	75

EXPERIMENTELLER TEIL

5.	Geräte und Betriebsbedingungen	79
6.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.	83
6.1.	Darstellung von 18	83
6.2.	Durchführung der Desaminierungen von 18 in Methanol/Vinylmethylether	83
6.3.	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.1.2.	85
6.4.	Durchführung der Desaminierungen und Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.1.3.	89

		Seite
6.5.	Durchführung der Desaminierungen und Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.1.4.	92
6.6.	Darstellung von 16	94
6.7.	Durchführung der Photolysen von 16	95
6.8.	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.2.	96
6.9.	Durchführung der Photolysen von 17	98
6.10.	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.3.	99
7.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.	103
7.1.	Photolysen von 16	103
7.2.	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.2.1.	103
8.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.3.	107
8.1.	Desaminierungen von 18	107
8.2.	Photolysen von 16	112
8.3.	Photolysen von 17	116
9.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.	119
9.1.	Desaminierungen von 18	119
9.2.	Desaminierungen von 4-Phenyl-2-methyl-2-aminobutan 75	123
9.3.	Photolysen von 16	124
10.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.	128
10.1.	Darstellung von Oxetan	128
10.2.	Desaminierungen von 18	129
10.3.	Photolysen von 16	130
10.4.	Photolysen von Diazoessigester 91 in Methanol/Oxetan	134
10.5.	Photolysen von 91 in Methanol/Vinylmethylether	139
11.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.7.	146
11.1.	Darstellung von 121	146
11.2.	Durchführung der Photolysen von 121	148
11.3.	Darstellung von 1-Methoxy-1-phenyläthan 126	148

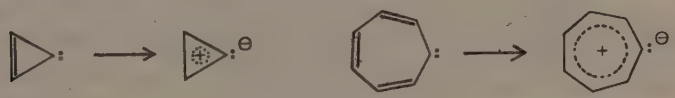
		Seite
12.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.7.	150
12.1.	Darstellung von 132	150
12.2.	Durchführung der Photolysen	153
12.3.	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.8.2.	154
13.	Literaturverzeichnis	156

1. Einleitung

Carbene als reaktive Zwischenstufe in der organischen Chemie zeigen in ihren Reaktionen in erster Linie elektrophiles Verhalten, etwa bei der Addition an Doppel- und Dreifachbindungen. Dieser chemische Charakter wird durch die Elektronenlücke am zweibindigen Kohlenstoff bestimmt. Nukleophiles Verhalten der Carbene findet man dagegen weitaus seltener und ist nur in einigen Sonderfällen zu beobachten. Um nukleophile Carbene zu erhalten, bieten sich vor allem 2 Möglichkeiten an: (1)

a) Auffüllen der Elektronenlücke durch Donatorsubstituenten
b) Einbeziehung des leeren p-Orbitals in ein cyclisches, konjugiertes aromatisches π-Elektronensystem

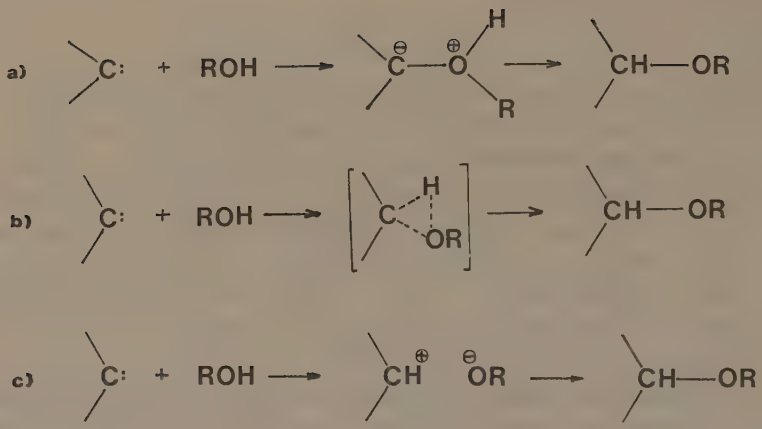
Als Beispiele hierfür wären das Cyclopropyliden 1 und das Cycloheptatrienyliden 2 zu nennen.



1 2

So gelingt bei 2 die Addition an Cyclohexen oder ein Enamin nicht (als Beispiel für elektrophile Reaktionen), dagegen findet bei der Reaktion mit elektronenarmen Doppelbindungen wie Fumarsäureestern eine Addition statt.

Erzeugt man Carbene in Alkoholen, z. B. Methanol, so erhält man in vielen Fällen Ether als Hauptreaktionsprodukte. Für deren Bildung aus der Reaktion des Carbens mit der Hydroxylgruppe des Alkohols sind 3 Reaktionsmechanismen vorgeschlagen worden: (2),(3)



Der erste Mechanismus (Gleichung a), den man als Ylid-Mechanismus bezeichnet, beinhaltet einen elektrophilen Angriff des Carbens auf den Alkohol-Sauerstoff. Die Ylid-Zwischenstufe wird in einem nachfolgenden Schritt unter möglicher Lösungsmittelbeteiligung in den Ether umgewandelt.

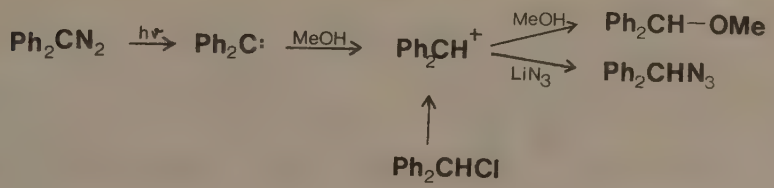
Gleichung b) beschreibt eine direkte Einschiebung des Carbens in die O-H-Bindung des Alkohols, wobei keine diskrete Zwischenstufe durchlaufen wird. Dieser Mechanismus entspricht einer Insertion in eine C-H-Bindung.

In Gleichung c) erfolgt im geschwindigkeitskontrollierenden Schritt eine Protonen-Übertragung vom Alkohol zum Carben, wobei dieses zum Carbenium-Ion wird. Das Kation reagiert mit Alkohol bzw. Alkoholat zum Produkt.

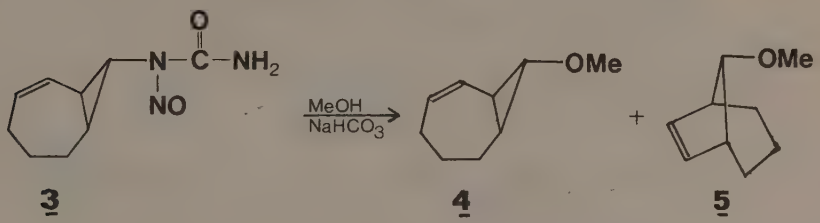
Der in Gleichung c) beschriebene Mechanismus, also die Carben-Protonierung, ist tatsächlich in einigen Beispielen der beste Weg zur Erklärung der Ergebnisse.

So fand Kirmse [4] bei der Photolyse von Diphenyldiazomethan in Methanol Benzhydrylmethylether in 7o%iger Ausbeute. Die Protonierung der Diazoverbindung in einem angeregten Zustand konnte durch Quantenausbeuten-Bestimmungen ausgeschlossen werden. Die Photooxydation des Diphenyldi-

azomethans wurde in Methanol, aber nicht in aprotischen Nukleophilen unterdrückt. Außerdem ergab die Photolyse der Diazoverbindung in methanolischer Lithiumazid-Lösung Benzhydrylmethylether und Benzhydrylazid genau im gleichen Verhältnis wie bei der Solvolyse von Benzhydrylchlorid. Diese Ergebnisse legen einen Mechanismus mit einer kationischen Zwischenstufe nahe:



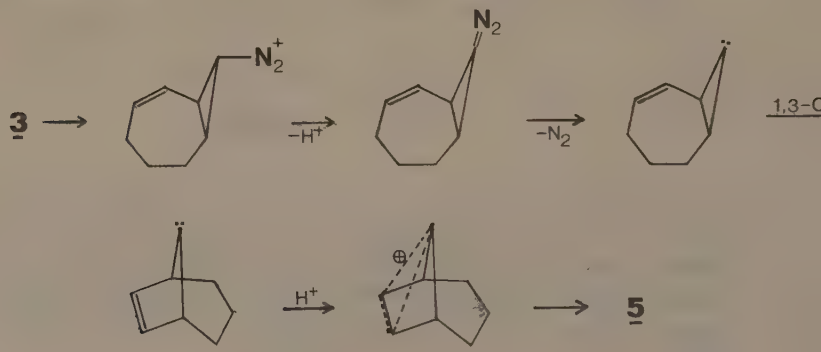
Weitere Beispiele für eine derartige Carbenprotonierung findet man bei der alkalischen Spaltung einiger bicyclischer Nitrosoharnstoffe. So erhielt man bei der Reaktion von 3 [5] in starker Base (o,4 m NaOMe) die beiden Ether 4 und 5 im Verhältnis 1:3.



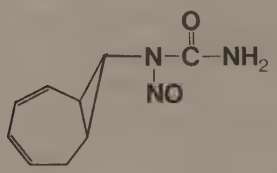
3 4 5

Dagegen ergab die Desaminierung von 3 mit schwacher Base ($NaHCO_3$)neben zwei Ringöffnungsprodukten 4 nur in Spuren und kein 5. Die Produktverteilung erklärt man damit, daß in schwach basischer Lösung das Diazoniumion das Reaktionsgeschehen bestimmt. In stark basischer Lösung überwiegt die Diazoverbindung, die durch Stickstoffabspaltung zu dem entsprechenden Carben reagiert. Dem schließt

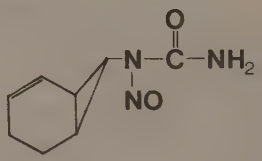
sich eine schnelle 1-3-C-Verschiebung (Skattebol-Umlagerung) [6] an. Die stereospezifische Bildung von 5 aus dem Carben ist am besten verständlich, wenn man die Protonierung des Carbens zu einem Homoallylkation annimmt, das mit Methanol zu 5 abreagiert. Die Möglichkeit der Gerüstumlagerung schon auf der Stufe der Diazoverbindung konnte durch entsprechende Experimente ausgeschlossen werden.



Ähnliche Reaktionsweisen zeigen die Desaminierungen der Nitrosoharnstoffe 6 und 7.[7],[8]

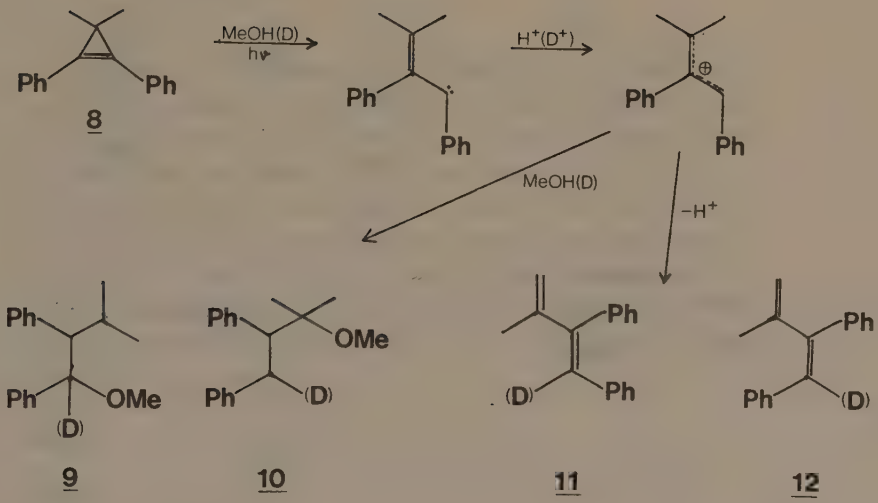


6



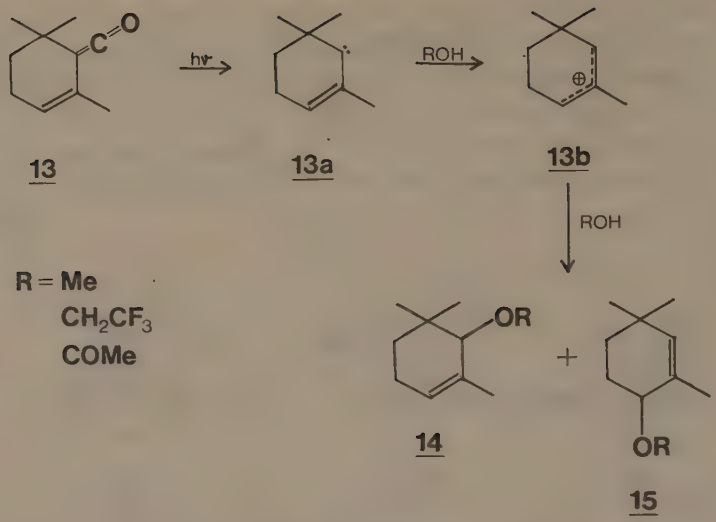
7

Die Belichtung von substituierten Cyclopropenen in Methanol ergibt ebenfalls Hinweise auf die Carbenprotonierung. Bei der Bestrahlung vieler Cyclopropene in Lösung entstehen unter Ringöffnung Vinylcarbene.[9] Bei der Photolyse von 8 in Methanol/Pyridin 9:1 als Lösungsmittel erhielt man die beiden Ether 9 und 10 in 38 bzw. 21% und die beiden Diene 11 und 12 in 25 bzw. 17% Ausbeute. [10]



Führte man die Bestrahlung in MeOD aus, so erhielt man die entsprechend deuterierten Produkte. Diese Ergebnisse kann man am besten damit erklären, daß sich zuerst ein Vinylcarben bildet , das zu einem Allylkation protoniert wird . Das Carbeniumion reagiert entweder mit Methanol zu den beiden Ethern 9 und 1o, oder es wird zu den beiden Dienen 11 und 12 deprotoniert. Analoge Produkte lieferte die Bestrahlung von 3-Allyl-1,2-diphenylcyclopropen in Methanol.(11)

Ein ähnliches Ergebnis, das auch auf der Fähigkeit des Carbeniumions zur Allyldelokalisierung beruht, erhielt man bei der Photolyse des sterisch gehinderten Ketens 13 in protischen Lösungsmitteln:(12)



13 13a 13b 14 15

Als Hauptprodukte der Belichtung erhielt man die beiden Ether bzw. Ester 14 und 15. Das Keten 13 geht durch Photolyse in das Carben 13a über, das wiederum durch das protische Lösungsmittel zum Allylkation 13b protoniert wird.

Weitere Beispiele der Carbenprotonierung sind in der Literatur angegeben.(13)
Zu deren Nachweis müssen ganz allgemein folgende Punkte beachtet werden:

a) Es muß sichergestellt sein, daß die Protonierung wirklich auf der Stufe des Carbens stattfindet, also daß nicht etwa die Carbenvorstufe mit dem protischen Lösungsmittel reagiert (z.B. bei Diazoverbindungen) und auf diesem Weg das Carbeniumion entsteht.

b) Das zu untersuchende Carben muß nukleophile Eigenschaften haben,und das sich bildende Carbeniumion muß hinreichend stabilisiert sein.

c) Die Produkte, die man aus den Reaktionen des Carbens und des Kations erhält, müssen unterscheidbar sein, bzw. die Carbenprodukte dürfen sich nicht in Folgereaktionen zu Kationenprodukten umsetzen und umgekehrt.

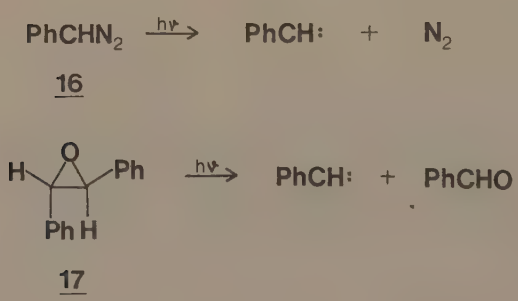
2. Aufgabenstellung

Diese Arbeit sollte weitere Hinweise auf die Protonierung von Carbenen liefern. Als Carbene, die die obenstehenden Bedingungen erfüllen, wurde die Gruppe der Arylcarbene ausgewählt, deren einfachster Vertreter das Phenylcarben ist. Um zwischen Carben- und Kationenprodukten unterscheiden zu können, wurden verschiedene Olefine und der cyclische Ether Oxetan zugesetzt. Die elektrophile Addition des Kations an die Doppelbindung des zugesetzten Olefins sollte die Carbenprotonierung beweisen.

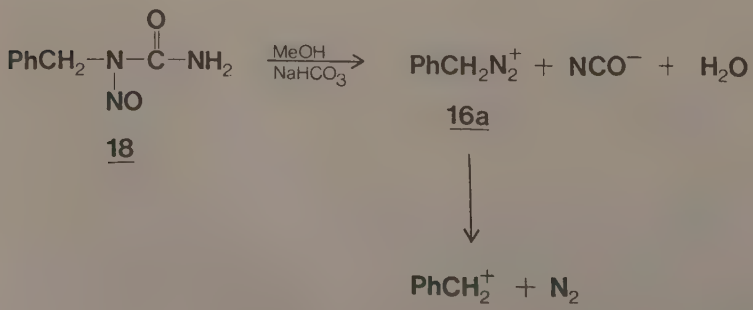
3. Reaktionen und Ergebnisse

3.1. Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/Vinylmethylether

Das Phenylcarben wurde zum einen durch Belichtung von Phenyldiazomethan generiert [14] und zum anderen durch Photolyse des trans-Stilbenoxids 17 [15], um auszuschließen, daß das Kation durch Protonierung der Diazoverbindung und anschließender Stickstoffabspaltung entstanden sein könnte.



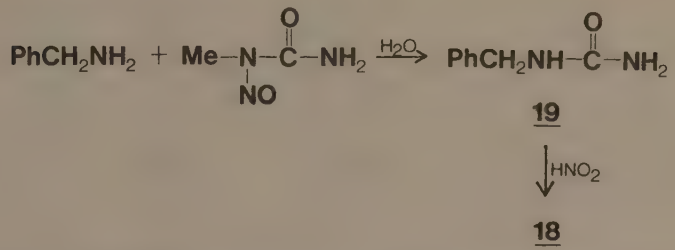
Zum Vergleich wurde das Verhalten des Benzylkations durch Desaminierung des Benzylnitrosoharnstoffes 18 [16] mit schwacher Base ($NaHCO_3$) im gleichen Lösungsmittelgemisch untersucht.



3.1.1. Desaminierung von 18

3.1.1.1. Darstellung von 18

Die Synthese von 18 erfolgte der Literatur entsprechend [17] nach folgendem Schema:

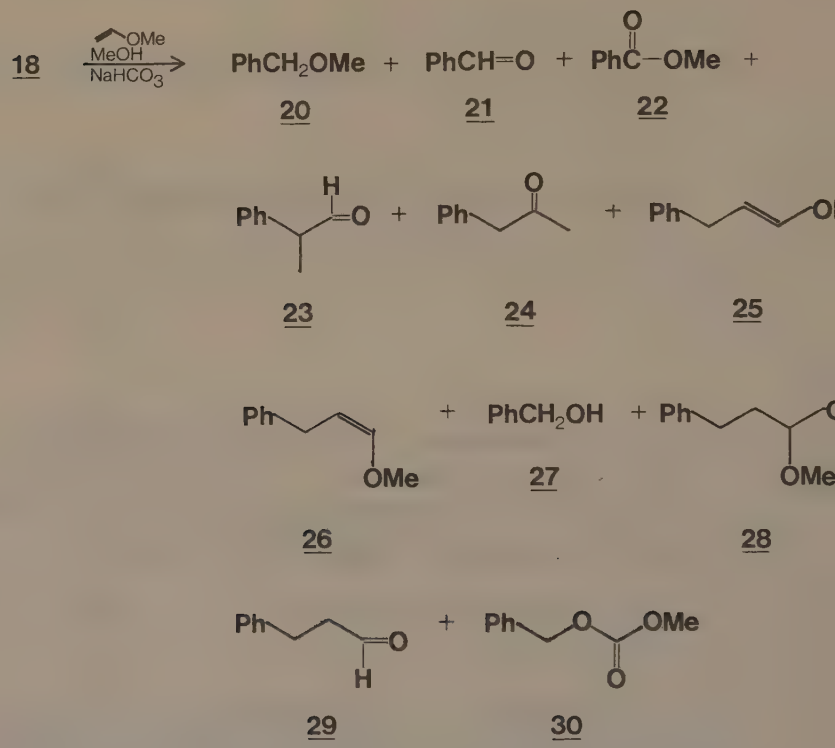


Das bei der Zersetzung des Methylnitrosoharnstoffes gebildete Isocyanat reagierte mit Benzylamin zum Benzylharnstoff 19 [17a] ab. 19 wurde mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung zu 18 nitrosiert [17b].

3.1.1.2. Desaminierungen von 18

Die Desaminierung von 18 in Gemischen von Methanol und Vinylmethylether (Sdp. 12°C) wurde bei Raumtemperatur in einer Druckbirne durchgeführt. Als Base verwendete man Natriumhydrogencarbonat. Die Konzentration von 18 in den beiden Lösungsmitteln variierte von 0,04 bis 0,1 mol/l, die Base wurde in 10fachem Überschuß zu 18 eingesetzt. Die genaue Beschreibung des Versuchs erfolgt in 6.2. .

Bei der Analyse der Desaminierungslösung wurden folgende Produkte nachgewiesen:



Zwei typische Produktverteilungen haben folgendes Aussehen:

Tabelle 1

X_{MeOH} a)	0,39	0,53
20	68,4	76,1
21	3,5	2,5
22	0,4	0,1
23	2,4	0,8
24	5,4	3,1
25	1,5	0,8
26	0,4	0,3
27	6,9	6,1
28	10,5	8,2
29	0,2	0
30	1,0	2,1
Dauer	4 d	1 d

a) X_{MeOH}: Lösungsmittelmolenbruch bezogen auf Methanol ($X_{MeOH} = 1$ für reines Methanol)

Die Identifizierung der Produkte erfolgte entweder durch unabhängige Synthese von Vergleichssubstanzen und durch Vergleich der Retentionszeiten im analytischen Gaschromatogramm oder aber durch präparative gaschromatographische Abtrennung der entsprechenden Produkte und anschließende Identifizierung anhand von IR- und NMR-Spektren.

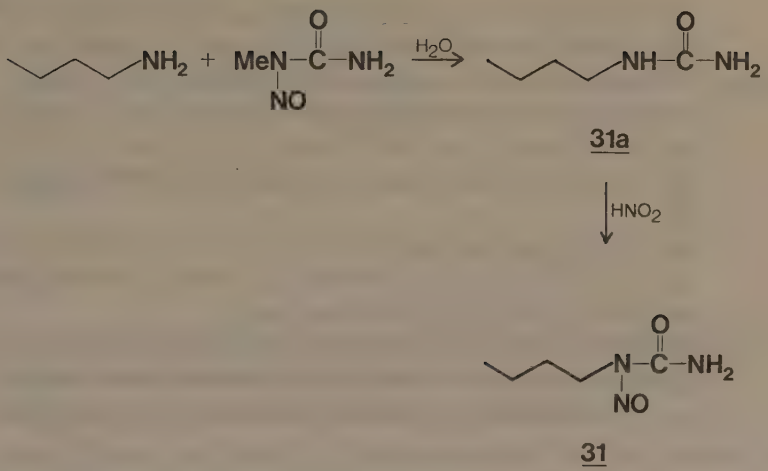
Die für den Nachweis der Carbenprotonierung wichtigen Produkte sind diejenigen, die aus der Reaktion des Benzylkations mit den beiden Komponenten des Lösungsmittels entstanden sind. Es sind dies: Benzylmethylether 20, trans-3-Phenyl-1-methoxypropen 25, cis-3-Phenyl-1-methoxypropen 26, Hydrozimtaldehyddimethylacetal 28 und Hydrozimtaldehyd 29 (siehe 3.1.1.5.). Die übrigen Produkte sind auf die Reaktion mit anderen Bestandteilen der Desaminierungslösung zurückzuführen.

Benzaldehyd 21 und Benzoesäuremethylester 22 entstanden bei den Desaminierungen in der Größenordnung von 0,5 bis 5% bzw. 0,1 bis 2% und sind Oxydationsprodukte.
Benzylmethylcarbonat 30 hat einen Anteil von 1 bis 5%. Es ist wahrscheinlich durch Veresterung des Hydrogencarbonats entstanden. Einen Hinweis darauf gibt die Literatur (18) in der die Darstellung von Benzylcarbonaten aus Benzylbromiden und Hydrogencarbonat mit Hilfe von Phasentransfer-Katalyse beschrieben ist.
Benzylalkohol 27, der mit einem Anteil zwischen 1 und 10% entstand, ist entweder durch Reaktion des Benzylkations mit Feuchtigkeitsspuren oder durch Zersetzung von 30 entstanden.
Große Schwierigkeiten machte zunächst die Erklärung der Produkte 2-Phenylpropionaldehyd 23 und Phenylaceton 24, die bei den verschiedenen Desaminierungen mit sehr unterschiedlichem Anteil nachgewiesen wurden (zwischen 0 und 6%). Hierzu wurden die in 3.1.1.3. und 3.1.1.4. beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

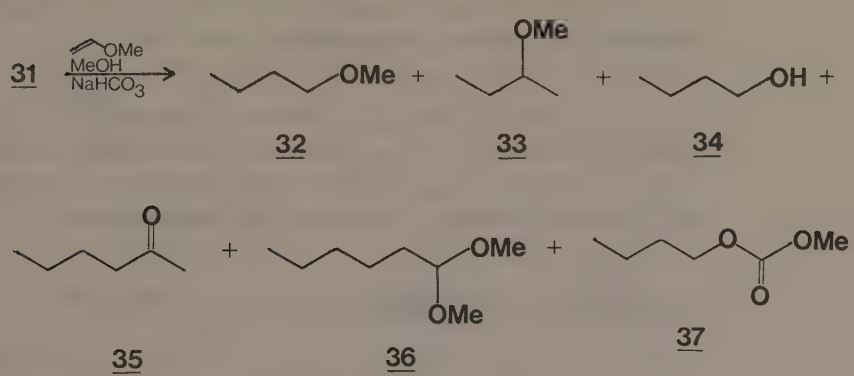
3.1.1.3. Desaminierung von n-Butylnitrosoharnstoff 31 in Methanol/Vinylmethylether

Um festzustellen, ob ein anderes Kation im gleichen Lösungsmittelgemisch analoge Produkte ergibt, wurde eine Desaminierung von 31 in Methanol/Vinylmethylether unter gleichen Bedingungen vorgenommen.

Die Darstellung von 31 erfolgte analog zu der von 18, nämlich durch Umsetzung des n-Butylamins mit Methylnitrosoharnstoff zum n-Butylharnstoff, der mit salpetriger Säure zu 31 nitrosiert wurde.



Die Desaminierung einer 0,024 m Lösung von 31 in Methanol/Vinylmethylether mit einem 18fachen Überschuß an Natriumhydrogencarbonat ergab folgende Produkte mit den Ausbeuten (X_{MeOH} = 0,36):



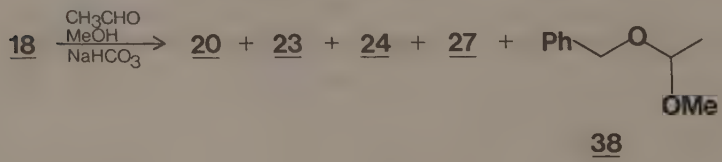
	32	33	34	35	36	37
Ausbeuten:	44,0	4,6	10,4	12,3	1,4	27,3

Die Produkte n-Butylmethylether 32, 2-Butylmethylether 33 und Hexanaldimethylacetal 36 sind auf die Reaktion des 1-Butyldiazoniumions bzw. des daraus durch H-Shift entstandenen 2-Butylkations mit den beiden Lösungsmitteln zurückzuführen. Der Anteil des Additionsproduktes 36 war hier deutlich kleiner als bei den Desaminierungen von 18.
Sehr hoch dagegen war der Anteil von n-Butylalkohol 34 und von n-Butylmethylcarbonat 36, deren Bildung analog zu der von 27 und 30 zu erklären ist.
Ebenfalls analog zu dem Keton 24 entstand hier Hexanon-2 35 mit einem Anteil von 12,3%. Dagegen wurde das dem Aldehyd 23 entsprechende 2-Methylpentanal nicht gefunden.

3.1.1.4. Desaminierungen von 18 in Methanol/Acetaldehyd

Da Vinylmethylether als Enolether leicht hydrolysieren kann - hierbei entsteht Acetaldehyd - wurden Desaminierungen in einem Gemisch von Methanol und Acetaldehyd durchgeführt. Die Versuchsbedingungen und die Aufarbeitung der Desaminierungslösung entsprachen denen von 3.1.1.2. und 3.1.1.3. .

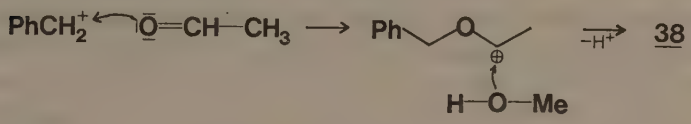
Eine 0,1 m Lösung von 18 in Methanol/Acetaldehyd (X_{MeOH}= 0,80) mit einem 12fachen Überschuß an Natriumhydrogencarbonat wurde 2 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:



38

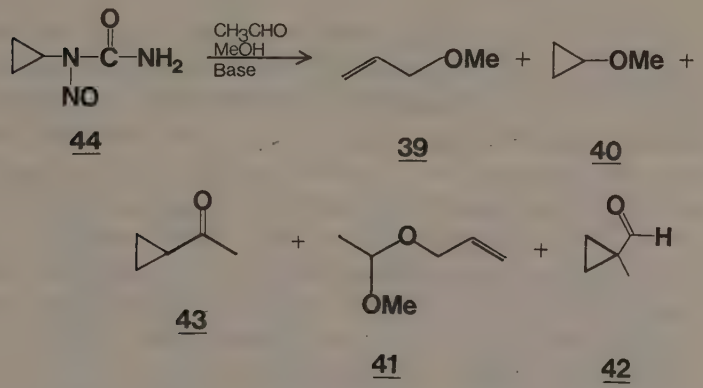
	20	23	24	27	38
Ausbeuten:	59,8	8,5	14,0	4,6	11,5

Die einzige unbekannte Verbindung war 1-Methoxyäthyl-benzylether 38, dessen Bildung auf eine elektrophile Addition des Benzylkations an Acetaldehyd und anschließender Reaktion mit Methanol zurückzuführen ist:



Als Hauptprodukt entstand auch hier der Benzylether 20, während die Ausbeute der beiden Carbonylverbindungen 23 und 24 gegenüber 3.1.1.2. deutlich erhöht war.

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denjenigen der Desaminierung von Cyclopropylnitrosoharnstoff 44 in Methanol/Acetaldehyd. In einem Lösungsmittelgemisch von 4 ml MeOH und 0,04 ml Acetaldehyd mit Natriumhydrogen-carbonat bzw. Kaliumcarbonat als Base erhielt man folgende Verbindungen:

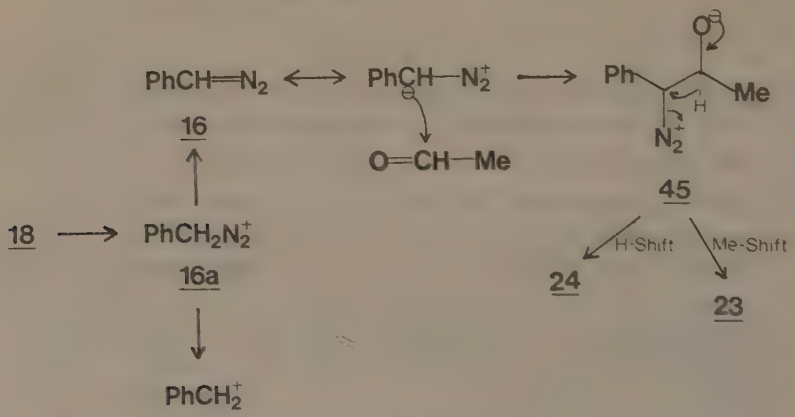


Dabei wurden folgende Ausbeuten erzielt:

Base	39	40	41	42	43
$NaHCO_3$	86,0	8,8	1,2	Spur	3,9
K_2CO_3	28,6	3,4	-	1,7	66,1

Die beiden Methylether 39 und 40 sind auf die direkte Reaktion des Allyl- bzw. Cyclopropylkations mit Methanol zurückzuführen.
Die Bildung von 42 und 43 wird auf die Reaktion von Diazocyclopropan mit Acetaldehyd zurückgeführt.

Überträgt man diesen Mechanismus auf das Benzylsystem, so läßt sich die Bildung von 23 und 24 folgendermaßen erklären:



Das aus dem Nitrosoharnstoff gebildete Phenyldiazomethan 16 reagiert mit Acetaldehyd unter nukleophilem Angriff auf den Carbonylkohlenstoff. Die Zwischenstufe 45 lagert sich unter Stickstoffabspaltung um, wobei man durch den bevorzugt ablaufenden H-Shift das Keton 24 erhält, während bei einer Verschiebung der Methylgruppe der Aldehyd 23 entsteht. Der Anteil der beiden Carbonylverbindungen 23 und 24 an den Desaminierungsprodukten ist abhängig von der Konzentration der Diazoverbindung 16. Diese wiederum wird beeinflußt durch die Stärke der verwendeten Base. Je basischer das Milieu, desto mehr 16 entsteht.

Beim Vergleich der Desaminierungen von 18 in Vinylmethylether/Methanol zu denen in Acetaldehyd/Methanol fällt auf, daß 38 beim erstgenannten Lösungsmittelgemisch gar nicht oder allenfalls als Spur nachzuweisen ist, während der Anteil von 23 und 24 nur um einen Faktor von 3-10 abgenommen hat. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: der Anteil an Acetaldehyd in Vinylmethylether war sehr gering, deshalb wurde die Bildung des gemischten Acetals 38, die auf eine Reaktion des Kations mit Acetaldehyd zurückzuführen ist, zugunsten der Etherbildung stark zurückgedrängt. Dagegen werden 23 und 24 aus der Diazoverbindung 16 gebildet, der kein alternativer Reaktionsweg offensteht.

3.1.1.5. Ergebnisse der Desaminierungen aus 3.1.1.2.

Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Desaminierungen von 18 in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen von Methanol und Vinylmethylether wieder.
Bei der Berechnung der Prozentzahlen wurden nur die Produkte berücksichtigt, die auf die Reaktion des Benzylkations mit den beiden Lösungsmitteln zurückzuführen sind, also Benzylmethylether 20, trans-3-Phenyl-1-methoxypropen 26, Hydrozimtaldehyddimethylacetal 28 und Hydrozimtaldehyd 29.

Tabelle 2

X_{MeOH}	20	25	26	28	29
0,28	83,7	2,3	0,4	12,8	1,4
0,36	85,0	5,4	0,7	9,4	0,4
0,39	84,9	1,9	0,3	13,0	0,2
0,43	82,9	1,6	0,3	13,9	1,6
0,59	86,9	0,9	0,2	11,5	0,7
0,65	88,0	0,9	0,2	10,6	0,5

Die Ausbeute der Additionsprodukte des Kations an Vinylmethylether wurde bei einem Molenbruch von ca. 0,45 maximal, während bei größeren X_{MeOH}-Werten, also höherem Methanol-Anteil, 20 zunahm. Bei kleinerem Molenbruch

blieb die Ausbeute an 20 ungefähr konstant, dafür nahmen die Anteile der Nebenprodukte 21, 22, 23, 24 und vor allem 27 zu.
Das Verhältnis der beiden isomeren Enolether 25 zu 26 war ungefähr konstant, bei einem Faktor von 5 zugunsten des trans-Isomeren 25.

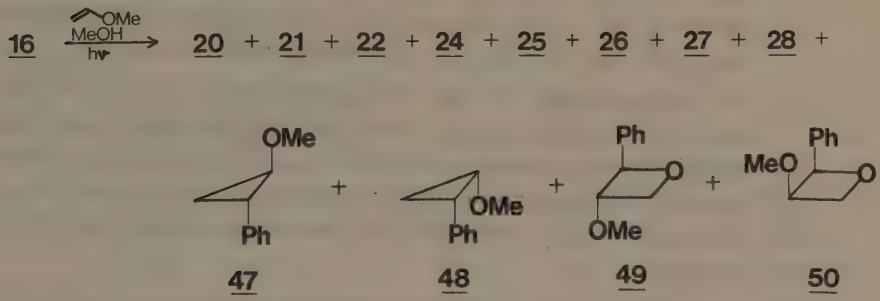
3.1.2. Photolysen von Phenyldiazomethan 16 in Methanol/ Vinylmethylether

Phenyldiazomethan 16 wurde durch alkalische Spaltung des Benzaldehydtosylhydrazons 46 erhalten: (14a)

$$PhCH{=}O + TsNHNH_2 \longrightarrow \underset{\mathbf{46}}{PhCH{=}N{-}NHTs} \xrightarrow{MeONa} \underset{\mathbf{16}}{PhCHN_2}$$

16 ist eine relativ stabile Diazoverbindung von intensiv roter Farbe. Sie konnte im Tiefkühlschrank bei -30°C in Pentanlösung 2 bis 3 Monate aufbewahrt werden, ohne daß ihr IR-Spektrum sich veränderte. Auch gegen Methanol ist 16 relativ beständig. So entfärbte sich eine 0,08 m Lösung von 16 in Methanol im Dunkeln bei Zimmertemperatur erst nach 5 Tagen. Als Hauptprodukt wurde Benzylmethylether 20 gefunden neben kleineren Mengen an Benzaldehyd 21, Benzoesäuremethylester 22 und Benzaldehyddimethylacetal. Bei der Belichtung in einem Duran-Photolysegefäß, das kein Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 250 nm durchläßt (36), war die Entfärbung einer ähnlich konzentrierten Lösung bei 0°C schon nach einer halben Stunde abgeschlossen.

Die Durchführung der Photolysen ist unter 6.7. beschrieben. Bei der Analyse der Photolyselösungen konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:



47 48 49 50

Neben den schon bei den Desaminierungen von 18 nachgewiesenen Produkten 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27 und 28 (23 und 29 traten jeweils nur als Spur auf) wurden hier zusätzlich trans- und cis-2-Phenyl-1-methoxycyclopropan 47 und 48 und trans- und cis-2-Phenyl-3-methoxyoxetan 49 und 50 identifiziert.

47 und 48 sind Additionsprodukte des Phenylcarbens an die Doppelbindung des Vinylmethylethers. Bei der Photolyse von 16 in reinem Vinylmethylether erhielt man neben geringen Mengen an Benzaldehyd und dessen Folgeprodukten ausschließlich die beiden isomeren Cyclopropane 47 und 48 im Verhältnis 1:1.

Bei der Belichtung von Benzaldehyd in Vinylmethylether entstanden ausschließlich die beiden Oxetane 49 und 50 im Verhältnis von 1:2. Ihre Bildung ist auf eine photochemische Cycloaddition (Paterno - Büchi - Reaktion) zurückzuführen.[15a),(20)]

Bei der Photolyse von 16 ist das Auftreten von Benzaldehyd durch Reaktion des Carbens mit Sauerstoff[21] zu erklären. Der Anteil dieser Produkte ließ sich trotz sorgfältiger Entgasung der Lösungsmittel im Ultraschallbad oder Destillation unter Stickstoff- und Argonatmosphäre nicht wesentlich verringern.

Der Benzaldehyd hatte keinen Einfluß auf die Reaktionen des Phenyldiazomethans (z.B. durch Sensibilisierung). Dies wurde nachgewiesen, indem man vor der Belichtung unterschiedliche Mengen an 21 zu den Photolyselösungen hinzugab. Dies brachte keine Änderung in der Zusammensetzung der Produkte, die sich von Phenylcarben und Benzylkation ableiten.

Um zu überprüfen, ob die Photolyseprodukte unter den gegebenen Bedingungen stabil sind, wurde die Lösung weit über den Zeitpunkt hinaus bestrahlt, bei dem sie sich entfärbt hatte. Hierbei nahm lediglich der Anteil des Benzaldehyds ab, während die Ausbeuten der beiden Oxetane 49 und 50 zunahmen.

In Tabelle 3 sind 3 typische Zusammensetzungen von Photolyselösungen angegeben.

Tabelle 3

X_{MeOH}	0,28	0,43	0,65
[16] a)	0,021	0,018	0,042
20	12,9	21,0	33,8
21	1,2	1,0	3,0
22	0,4	1,0	1,8
24	0,8	0,5	0,7
25	0,5	0,7	0,7
26	0	0,2	0,1
27	0,2	0,3	1,2
28	2,2	3,6	3,0
47	37,3	30,6	14,8
48	40,6	33,7	15,6
49	0,2	0,9	1,9
50	0,8	2,1	4,1

a) [16]: Konzentration von 16 in mol/l bei Einwaage

Auffallend an diesen Ergebnissen ist der geringe Anteil der beiden Carbonylverbindungen 23 und 24. Der Aldehyd 23 blieb unter 0,2% und das Keton unter 1%. Dies läßt sich auf die kurze Reaktionsdauer der Photolysen zurückführen (30 min gegenüber 2 bis 6 Tagen bei den Desaminierungen von 18).

Tabelle 4 gibt die Ergebnisse der Photolysen von 16 in Methanol/Vinylmethylether wieder, wobei bei der Berechnung der Ausbeuten nur die Verbindungen berücksicht wurden, die auf Reaktionen des Phenylcarbens und des Benzylkations zurückzuführen sind:

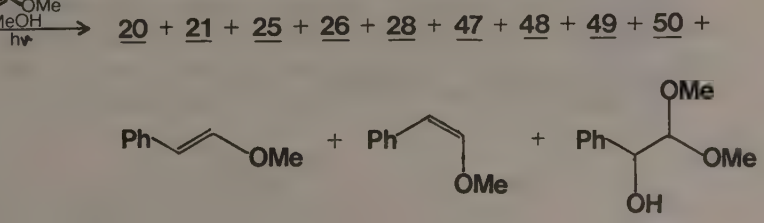
Tabelle 4

X_{MeOH}	20	25	26	28	47	48
0,28	14,8	0,8	0,1	3,0	80,7	
0,36	21,8	0,9	0,2	3,5	73,8	
0,43	26,6	0,9	0,2	4,6	32,1	35,3
0,49	33,6	1,1	0,3	5,4	28,4	31,4
0,53	31,2	1,0	0,1	5,5	29,8	32,5
0,60	40,1	1,0	0,2	5,8	24,8	28,3
0,65	49,8	1,0	0,1	4,5	21,8	23,0
0,88	73,3	0,3	0	4,2	10,4	11,7

Der Anteil der Carbenadditionsprodukte an die Doppelbindung, 47 und 48, ist in etwa proportional zu der Menge an Vinyl - methylether, die das Lösungsmittelgemisch enthält. Entsprechend wurde der Anteil von 20 mit wachsenden X_{MeOH}- Werten größer, während die Ausbeuten an 25, 26 und 28 (Produkte der elektrophilen Addition an das Olefin) sich über den gesamten Bereich nur geringfügig veränderten.

3.1.3. Photolysen von trans-Stilbenoxid 17 in Methanol/ Vinylmethylether

Bei der Bestrahlung von 17 ist Licht von kürzerer Wellen - länge nötig als bei der Photolyse von 16 (die Belichtung in Duranglas ergab keine Umsetzung von 17), deshalb wurde die Reaktion in einer Quarzapparatur durchgeführt (siehe 6.9.). Bei der Analyse der Photolyselösungen konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:



Da das trans - Stilbenoxid 17 bei seiner Belichtung in Phenylcarben und Benzaldehyd zerfällt, ist der Anteil der beiden Oxetane 49 und 50 entsprechend hoch (zusammen ca. 40%). Unter diesen Photolysebedingungen waren 49 und 50 allerdings nicht stabil, sodaß mit zunehmender Belichtungszeit ihr Anteil wieder abnahm, gleichzeitig entstanden die beiden Enolether trans- und cis-2-Methoxystyrol 51 und 52. Bei der Belichtung von 49 bzw. 50 in Methanol wurde neben 51 und 52 das Hydroxyacetal 53 gebildet, das auch als Hauptprodukt bei der Photolyse von 52 in Methanol und bei der Oxydation von 52 mit methanolischer Peressigsäure entstand.

Gleichfalls nahm der Anteil der beiden Cyclopropane 47 und 48 mit zunehmender Belichtungszeit ab, wobei sich das cis-Isomere 48 schneller umsetzte. Als Hauptprodukte der Belichtung von 47 und 48 in Methanol entstanden die beiden Enolether 25 und 26 im Verhältnis von ca. 2:1, dagegen wurde kein Acetal 28 gebildet.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Photolysen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Bei der Berechnung der Prozentzahlen sind wieder nur die Produkte berücksichtigt, die auf Reaktionen des Phenylcarbens bzw. Benzylkations mit Methanol und Vinylmethylether zurückzuführen sind.

Tabelle 5

X_{MeOH}	20	25	26	28	47	48
0,36	20,1	1,2	0,5	4,2	74,0	
0,43	21,4	1,5	0,5	4,4	72,3	
0,49	28,9	1,5	0,6	5,0	37,0	27,1
0,76	84,8	0,4	0,0	2,5	6,1	5,2

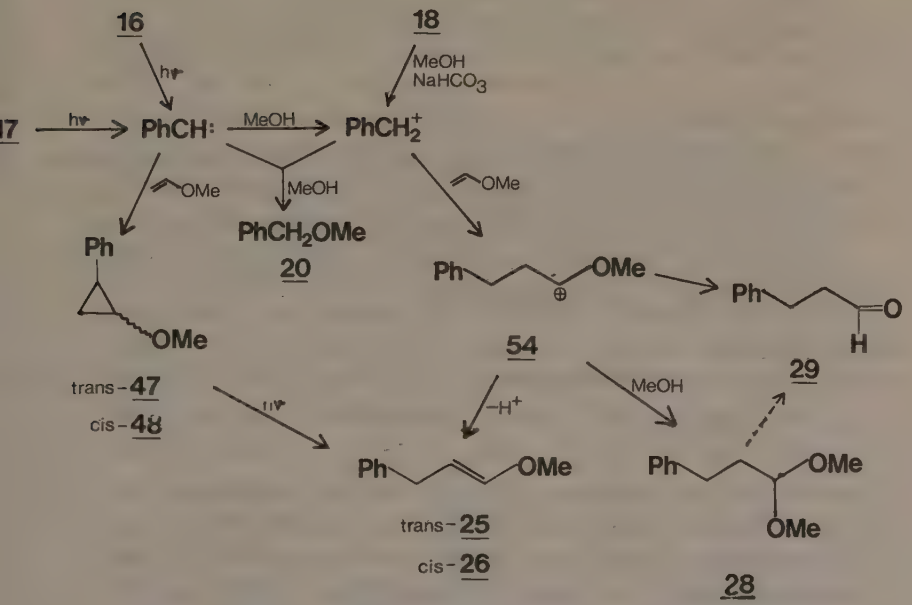
Die Ergebnisse sind ähnlich denen der Photolysen von Phenyldiazomethan in diesem Lösungsmittelgemisch. Die Zunahme von Benzylmethylether 20 und die Abnahme der beiden Cyclopropane 47 und 48 ist abhängig von X_{MeOH}. Geringfügig

größer ist der Anteil der beiden Enolether 25 und 26, da sie neben der kationischen Reaktion auch durch Photolyse der Cyclopropylether 47 und 48 entstehen.

3.1.4. Diskussion der Ergebnisse

Für die Reaktionen von Phenylcarben und Benzylkation mit Methanol und Vinylmethylether läßt sich folgendes Schema aufstellen:

Schema 1



Phenylcarben, das durch Belichtung von Phenyldiazomethan 16 und von trans-Stilbenoxid 17 generiert wurde, kann mit Methanol über ein Ylid oder durch Insertion in die O-H-Bindung zum Benzylmethylether 20 reagieren oder es wird zuerst protoniert zum Benzylkation, aus dem sich durch Reaktion mit Methanol ebenfalls 20 bildet.[2),(3)] Zur Überprüfung der

Reaktionen des Kations wurde es zusätzlich durch Desaminierung des Benzylnitrosoharnstoffes 18 generiert. Aus der Addition des Benzylkations an Vinylmethylether entsteht die Zwischenstufe 54, deren positive Ladung durch die Methoxygruppe stabilisiert ist. Aus 54 werden durch Eliminierung eines Protons die beiden Isomeren cis- und trans-3-Phenyl-1-methoxypropen 26 und 25 gebildet. Zum anderen erhält man durch Addition von Methanol an 54 Hydrozimtaldehyddimethylacetal 28 und durch Methyl-Übertragung Hydrozimtaldehyd 29.
Phenylcarben bildet durch Addition an Vinylmethylether cis- und trans-1-Phenyl-2-methoxycyclopropan 48 und 47. Bei der Bestrahlung mit dem kürzerwelligen Licht, das bei der Photolyse von 17 verwendet wurde, erhält man aus 47 und 48 ebenfalls die beiden Enolether 25 und 26, jedoch kein Acetal 28.

Tabelle 6 gibt das Verhältnis von 20 zu den Folgeprodukten der Addition des Benzylkations an Vinylmethylether wieder. Da 25 und 26 bei der Photolyse von Stilbenoxid auch auf anderem Weg entstanden sein können, ist ebenfalls das Verhältnis von 20 zu 28 angegeben.

Tabelle 6

	Desaminierung		Photolyse von 16		Photolyse von 1
X_{MeOH}	A[a)]	B[b)]	A[a)]	B[b)]	B[b)]
0,28	5,0	6,5	3,8	4,9	
0,36	5,3	9,0	4,7	6,2	4,8
0,39	5,5	6,5			
0,43	4,8	6,0	4,7	5,8	4,9
0,49			4,9	6,2	5,8
0,53			4,7	5,7	
0,59	6,5	7,6			
0,60			5,7	6,9	
0,65	7,2	8,3	8,9	11,1	
0,88			16,3	17,5	33,9

a) 20 / (25 + 26 + 28 + 29) = A
b) 20 / 28 = B

Die Quotienten A und B sind vom Verhältnis der beiden Lösungsmittelkomponenten (X_{MeOH}) abhängig. Je größer X_{MeOH}, desto größer wird der relative Anteil von 20, da ja weniger Vinylmethylether zur Bildung der Additionsprodukte vorhanden ist.

Aus Tabelle 6 kann man ablesen, daß sich A und B für die 3 Reaktionstypen, Desaminierung von 18, Photolyse von 16 und 17, bei gleichen Werten für X_{MeOH} nur wenig unterscheiden. Bei der Desaminierung von 18 liegen A und B geringfügig höher (ca. 10 bzw. 15%) als bei den Photolysen. Das läßt sich eventuell auf Undichtigkeiten der Druckbirne zurückführen, wodurch sich der Anteil des sehr flüchtigen Vinylmethylethers am Lösungsmittelgemisch verringert haben könnte.

Der Vergleich der Quotienten A und B läßt darauf schließen, daß die Bildung von 20 bei der Photolyse von 16 und 17 zumindest zum größten Teil auf das durch Carbenprotonierung entstandene Benzylkation zurückzuführen ist. Hätte sich 20 in größerem Umfang auch direkt aus dem Carben gebildet, dann müßten die entsprechenden Werte von A und B bei der Desaminierung kleiner sein als bei den Photolysen. Eine exakte Klärung der Bildungsweise von 20 ist hier allerdings nicht möglich, da die Reaktionsmedien bei Desaminierung und Photolyse unterschiedlich sind und Einfluß auf A und B nehmen könnten.

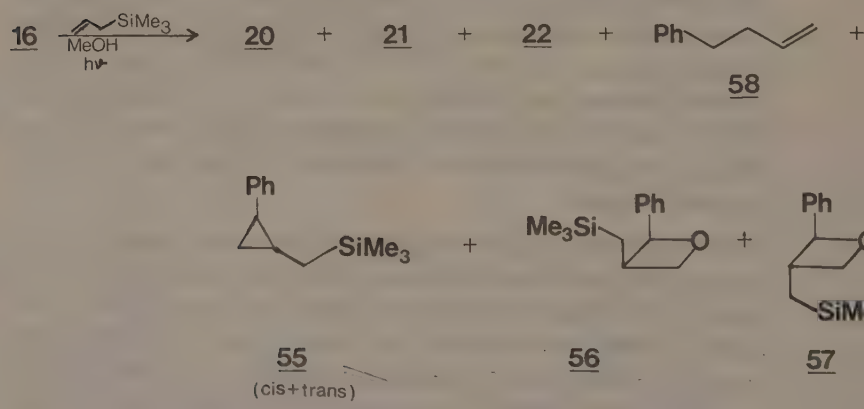
Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß eine Carbenprotonierung stattgefunden haben muß, denn das Auftreten von 25, 26 und 28 läßt sich nur durch eine kationische Reaktion erklären. Eine Protonierung der Diazo- zur Diazoniumverbindung, die nach der Stickstoffabspaltung ebenfalls 25, 26 und 28 bilden könnte, wird durch die Ergebnisse der Photolyse von 17 ausgeschlossen. Zwar können 25 und 26 auch durch Ringspaltung der Cyclopropane entstehen (bei genügend energiereicher Bestrahlung), aber 28 wurde auf diesem Wege nicht gebildet.

3.2. Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/Allyltrimethylsilan

Als nächstes Abfangreagens für das Benzylkation wurde Allyltrimethylsilan gewählt. Dabei sollte als Hauptprodukt der Addition des Kations an das Olefin 4-Phenylbuten 58 entstehen, das sich durch Abspaltung der Trimethylsilylgruppe aus der kationischen Zwischenstufe bildet.

3.2.1. Photolysen von Phenyldiazomethan in Methanol/Allyltrimethylsilan

Die Photolysen wurden analog zu denen in Methanol/Vinylmethylether durchgeführt (siehe 6.7.), allerdings bei Raumtemperatur.
Bei der Belichtung von 40mg 16 (0,11 mol/l) in 1 ml Methanol und 2 ml Allyltrimethylsilan erhielt man folgende Verbindungen mit den Ausbeuten:



	20	21	22	55	56	57	58
Ausbeute:	46,7	8,2	5,0	25,3	7,5	7,3	Spur

Neben den schon bekannten Verbindungen 20, 21 und 22 entstanden außerdem die beiden Isomeren von 1-Trimethylsilylmethyl-2-phenylcyclopropan 55 und cis- und trans-3-Trimethylsilylmethyl-2-phenyloxetan 56 und 57. Dagegen konnte 4-Phenylbuten 58 nur in Spuren nachgewiesen werden.

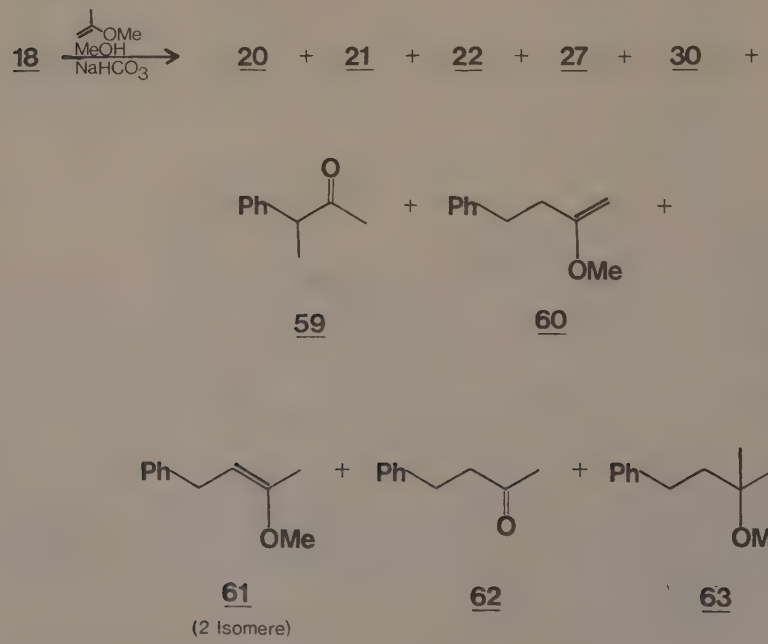
Der elektrophile Angriff des Kations an die Doppelbindung ist wegen der geringen Stabilisierung der Zwischenstufe offensichtlich ungünstig. Ein Nachweis der Carbenprotonierung ist unter diesen Voraussetzungen kaum möglich, deshalb wurde auf eine weitere Untersuchung dieses Systems verzichtet.

3.3. Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/Isopropenylmethylether

Bei der Addition des Benzylkations an die Doppelbindung des Vinylmethylethers entsteht eine kationische Zwischenstufe, die durch eine Methoxygruppe stabilisiert ist. Verwendet man als Abfangreagens Isopropenylmethylether, so erhält man eine zusätzliche Stabilisierung der Zwischenstufe durch die Methylgruppe. Dieser Enolether sollte also zum Nachweis des Benzylkations noch geeigneter sein.

3.3.1. Desaminierung von 18 in Methanol/Isopropenylmethylether.

Die Desaminierungen wurden analog zu denen in Vinylmethylether/Methanol durchgeführt (siehe 8.1.1.).
Bei der Analyse konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:



Neben den schon in 3.1.1.2. nachgewiesenen Verbindungen 20, 21, 22, 27 und 30 wurde in geringen Ausbeuten das 3-Phenylbutanon-2 59 erhalten, das aus der Reaktion von Phenyldiazomethan mit Aceton, einer Verunreinigung des Isopropenylmethylethers, entstanden ist.
Daneben wurden folgende Kation-Additionsprodukte an das Olefin nachgewiesen: 4-Phenyl-2-methoxybuten 60; die beiden Isomeren des 4-Phenyl-2-methoxybuten-2 61, die aber präparativ nicht getrennt werden konnten; 4-Phenylbutanon-2 62 und 4-Phenylbutanon-2-dimethylacetal 63.
Die Zusammensetzungen zweier typischer Desaminierungen sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

X_{MeOH}	0,32	0,65
[18]	0,093	0,062
20	56,2	74,6
21	7,6	2,0
22	2,4	0,9
59	1,1	0
60	1,1	0,7
61	1,0+0,2	1,1+0,3
27	8,7	4,5
62	1,4	0,7
30	2,0	3,5
63	11,2	11,6

Die Bildung des Ketons 59 wurde nur bei einer Desaminierung mit 1,1 % nachgewiesen, ansonsten erhielt man 59 lediglich als Spur.
Die Ausbeuten der Oxydationsprodukte 21 und 22, des Kohlensäureesters 30 und von Benzylalkohol 27 sind vergleichbar mit denen der Desaminierungen von 18 in Methanol/Vinylmethylether.

In Tabelle 8 sind nur die Produkte berücksichtigt, die auf eine Reaktion des Benzylkations mit Methanol und Isopropenylmethylether zurückzuführen sind:

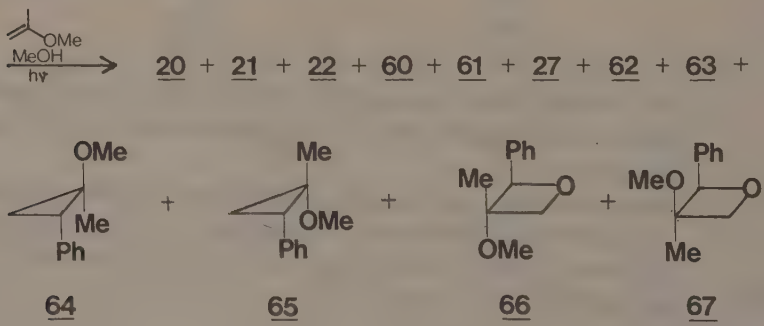
Tabelle 8

X_{MeOH}	20	60	61	62	63
0,32	81,2	1,5	1,6	1,9	14,0
0,48	81,3	1,1	1,3	1,1	15,5
0,58	81,8	1,1	1,1	1,5	15,0
0,65	83,8	0,8	1,5	0,8	13,0
0,74	84,6	0,7	1,0	0,8	12,8

Die Tendenzen entsprechen denen der Desaminierungen in 3.1. Bei Werten von X_{MeOH} zwischen 0,3 und 0,55 bleibt der Anteil an 20 im Vergleich zu den Additionsprodukten ungefähr konstant. Bei höherem X_{MeOH} wird die Addition an das Olefin zurückgedrängt.

3.3.2. Photolysen von 16 in Methanol/Isopropenylmethylether

Die Belichtungen wurden unter ähnlichen Bedingungen wie die in 3.1.2. durchgeführt, jedoch bei Zimmertemperatur.
Bei der Analyse der photolysierten Lösungen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:



64 65 66 67

Neben den schon aus den Desaminierungen bekannten Produkten wurden zusätzlich die beiden Additionsprodukte des

Carbens an Isopropenylmethylether, (E)- und (Z)-1-Methyl-1-methoxy-2-phenylcyclopropan 64 und 65, und die Produkte der Photoaddition des Benzaldehyds an den Enolether, (E)- und (Z)-2-Phenyl-3-methyl-3-methoxyoxetan 66 und 67, nachgewiesen.

Die Entnahme von Proben aus einer Photolyselösung nach unterschiedlichen Belichtungszeiten ergab keine Änderung der Zusammensetzung, außer der Abnahme an Benzaldehyd und der Zunahme der beiden Oxetane 66 und 67. Also waren die Produkte unter den gegebenen Bedingungen photochemisch stabil.

Eine Belichtung von Phenyldiazomethan in reinem Isopropenylmethylether ergab neben geringen Mengen an 21, 66 und 67 ausschließlich die beiden Cyclopropane 64 und 65 im Verhältnis 1:1. Es wurde kein Insertionsprodukt gefunden, etwa der Enolether 60 als Produkt der Einschiebung des Phenylcarbens in die C-H-Bindungen der Methylgruppe des Isopropenylmethylethers.

Tabelle 9 zeigt die Zusammensetzung von 2 typischen Photolysen:

Tabelle 9

X_{MeOH}	0,48	0,74
[16]	0,048	0,10
20	23,4	43,8
21	6,2	9,2
22	2,8	0,8
60	0,7	1,4
61	0,7+0,2	0,8+0,2
27	1,2	0
62	0,2	0
63	2,8	4,7
64	26,0	19,0
65	26,1	18,8
66	3,9	0,9
67	6,9	1,6

In Tabelle 10 sind nur die Produkte berücksichtigt, die auf die Reaktion von Carben und Kation mit Methanol und Isopropenylmethylether zurückzuführen sind.

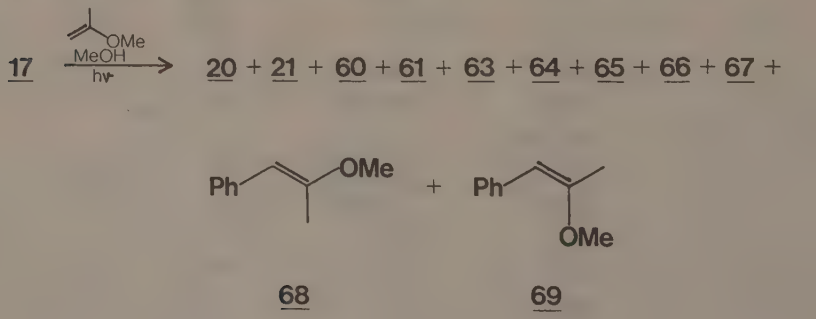
Tabelle 10

X_{MeOH}	20	60	61	62	63	64	65
0,32	16,2	1,6	1,0	0	1,9	79,3	
0,48	29,2	0,8	1,0	0,7	3,6	32,2	32,4
0,58	35,4	2,0	1,4	0	3,8	57,4	
0,65	40,5	1,5	1,3	0,3	5,7	25,4	25,5
0,74	49,1	1,6	1,2	0,1	5,0	21,8	21,3

Die Tendenzen der Ergebnisse sind ähnlich denen der Photolysen in Methanol/Vinylmethylether: Zunahme der Kationenprodukte und Abnahme der Carbenprodukte bei steigendem Methanolgehalt.

3.3.3. Photolyse von 17 in Methanol/Isopropenylmethylether

Die Photolysen wurden in einer ähnlichen Apparatur durchgeführt, wie sie bei den Belichtungen des Phenyldiazomethans benutzt wurde, nur verwendete man hier ein Photolysegefäß aus Quarz, da zur Spaltung des Epoxids energiereicheres Licht benötigt wird (siehe 8.3.1.).
Bei der Analyse wurden folgende Verbindungen gefunden:



68 69

Neben den aus der Photolyse von 16 bekannten Verbindungen entstanden zusätzlich die beiden Enolether (E)- und (Z)-1-Phenyl-2-methoxypropen 68 und 69, und zwar nahm deren Anteil mit zunehmender Belichtungszeit zu, während die Ausbeute der beiden Oxetane 66 und 67 im gleichen Maße abnahm. Bei der Bestrahlung der Oxetane in Methanol erhielt man 68 und 69 im Verhältnis von ca. 2:1. 68 und 69 sind also durch photochemische Spaltung der Oxetane entstanden. Gleichfalls nahm der Anteil der beiden Cyclopropane 64 und 65 mit steigender Belichtungszeit ab, und zwar das (Z)-Isomere 65 schneller als 64. Man erhielt bei der Belichtung einer 1:1 Mischung von 64 und 65 als Produkte die Enolether 60 (15%) und 61 (1,1% + 1,3%). Dies deutet auf eine photolytische Spaltung der C1-C2-Bindung im Cyclopropanring hin, wobei das gebildete Diradikal zu den Enolethern isomerisiert. Das Acetal 63 wurde bei dieser Photolyse nicht nachgewiesen.

2 typische Photolyseergebnisse sind in Tabelle 11 wiedergegeben:

Tabelle 11

X_{MeOH}	0,48	0,70
[17]	0,073	0,128
20	11,3	22,9
21	0,4	2,3
60	11,5	2,5
61	0,9+0,4	0,9+0,4
63	1,6	2,4
64	22,6	14,4
65	12,9	11,5
66	11,0	11,9
67	14,5	19,3
68	8,2	3,7
69	3,1	1,7

Tabelle 12 gibt nur die Verbindungen wieder, die auf die Reaktionen von Carben und Kation mit Methanol und Isopropenylmethylether zurückzuführen sind.

Tabelle 12

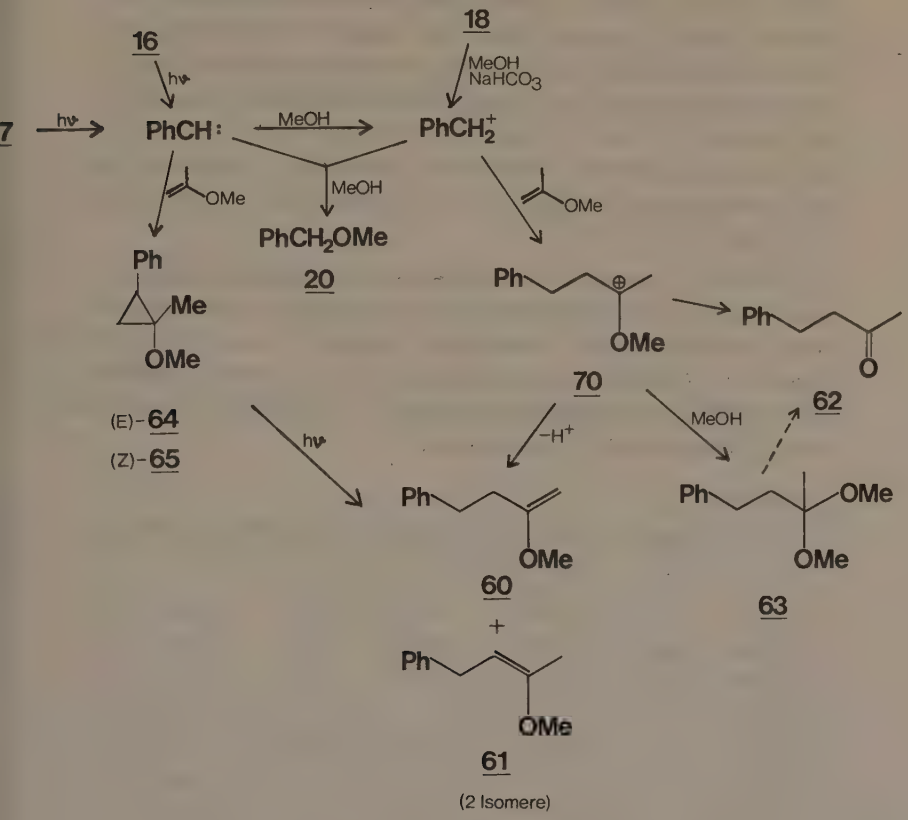
x_{MeOH}	20	60	61	63	64	65
0,32	18,4	10,0	2,4	2,3	67,0	
0,48	19,8	7,7	1,5	2,5	41,0	27,6
0,61	33,8	5,5	1,9	5,2	30,1	23,5
0,65	42,0	9,9	2,3	4,3	41,5	
0,70	42,1	4,6	1,3	4,4	26,4	21,1
0,82	57,3	3,6	1,8	5,7	18,2	13,4

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen aus 3.3.2. wird dadurch erschwert, daß die Bildung der 3 Enolether 60 und 61 zum einen auf die kationischen Reaktionen, zum größeren Teil aber auf die photolytische Spaltung der Cyclopropylether 64 und 65 zurückzuführen ist.

3.3.4. Diskussion der Ergebnisse

Schema 2 zeigt die Reaktionen des Phenylcarbens und des Benzylkations mit Methanol und Isopropenylmethylether:

Schema 2



Wie in 3.1. wird das Phenylcarben durch Photolyse des Epoxids 17 und der Diazoverbindung 16 erzeugt. Zum Vergleich wird das Benzylkation, das sich durch Proto - nierung des Carbens mit Methanol als Protonendonator bildet, auch unabhängig durch Desaminierung der Nitrosoverbindung 18 in schwach basischem Medium generiert. Die

Addition des Carbens an Isopropenylmethylether führt zu den beiden isomeren Cyclopropanverbindungen 64 und 65. Das Benzylkation reagiert mit dem Enolether unter Addition an die Doppelbindung zu der Zwischenstufe 70 ab. Diese liefert durch Eliminierung eines Protons die Enolether 60 und 61, durch Addition eines Methanolmoleküls das Acetal 63 oder durch Methylübertragung das Keton 62. Bei der Bestrahlung mit dem kürzerwelligen Licht, das zur Photolyse des Stilbenoxids benötigt wird, werden 64 und 65 photochemisch gespalten, wobei sich hauptsächlich der Enolether 60 bildet, neben geringen Mengen der beiden Isomeren 61.

In Tabelle 13 sind die Anteile des Benzylmethylethers zu den Produkten der Addition des Benzylkations an Isopropenylmethylether ins Verhältnis gesetzt. Da bei der Bestrahlung von 17 die Enolether in erster Linie durch Spaltung der beiden Cyclopropane entstehen, ist auch das Verhältnis von 20 zum Acetal 63 angegeben.

Tabelle 13

X_{MeCH}	Desaminierungen		Photol.von 16		Photol.von 17
	A[a)]	B[b)]	A[a)]	B[b)]	B[b)]
0,32	4,3	5,8	3,6	8,5	8,0
0,48	4,3	5,2	4,8	8,1	7,9
0,58	4,5	5,5	4,9	9,3	
0,61					6,5
0,65	5,2	6,4	4,6	7,1	9,8
0,70					9,6
0,74	5,5	6,6	6,2	9,6	
0,82					10,0

a) A = 20 / (60 + 61 + 62 + 63)
b) B = 20 / 63

Wie in 3.1.4. wächst der Anteil von 20 im Vergleich zu den Kation-Additionsprodukten an den Isopropenylmethylether mit steigenden X_{MeOH}-Werten an. Ungefähr gleich groß sind die A-Verhältnisse bei den Desaminierungen und den Photolysen von 16. Dagegen liegen die B-Werte für die beiden

Photolysen höher als die der Desaminierungen. Dies bedeutet, daß die Bildung der Enolether 60 und 61 bei den Umsetzungen von 18 ungünstiger ist, wohl eine Folge des polareren Reaktionsmediums. Die Zwischenstufe 70 wird durch die anwesenden Salze zusätzlich stabilisiert und geht leichter die intermolekulare Addition von Methanol ein.

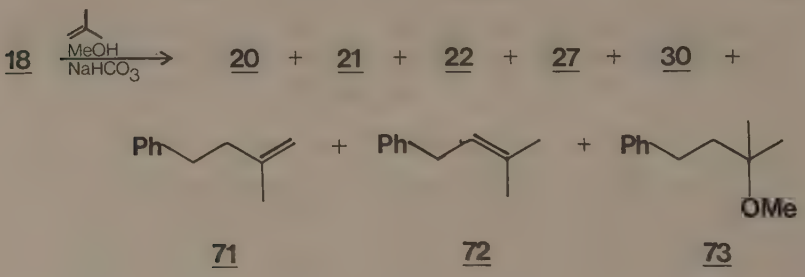
Die Ergebnisse zeigen, daß auch hier die Carbenprotonierung hauptsächlich für die Bildung des Benzylmethylethers 20 verantwortlich ist.

3.4. Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/Isobutylen

Zur Vervollständigung der Alkenreihe wurde als weiteres Abfangreagens für das Benzylkation Isobutylen gewählt. Das Kation, das als Zwischenstufe bei der Addition des Benzylkations an das Olefin auftritt, ist ein relativ stabiles tertiäres Carbeniumion.

3.4.1. Desaminierungen von 18 in Methanol/Isobutylen

Die Durchführung und Aufarbeitung der Desaminierungen in diesem Lösungsmittelgemisch erfolgte analog zu den vorher beschriebenen (siehe 9.1.1.).
Bei der Analyse der Desaminierungslösungen konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:



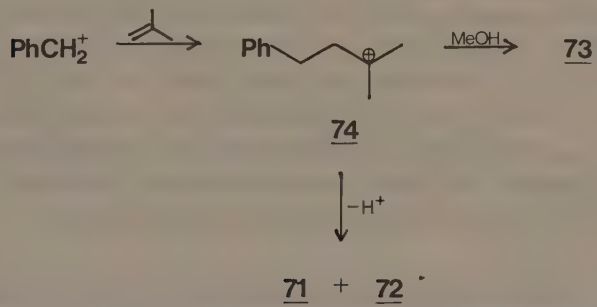
Neben den 5 Verbindungen, die schon bei den vorigen Desaminierungen auftraten, erhielt man zusätzlich als Additionsprodukte an das Olefin 4-Phenyl-2-methylbuten 71, 4-Phenyl-2-methylbuten-2 72 und 4-Phenyl-2-methyl-2-methoxybutan 73. In Tabelle 14 sind die relativen Ausbeuten angegeben, wobei nur die Produkte der Reaktion des Kations mit den beiden Lösungsmitteln berücksichtigt sind.

Tabelle 14

x_{MeOH}	20	71	72	73
0,36	86,7	7,2	2,6	3,5
0,48	85,6	7,4	2,7	4,3
0,69	93,6	2,8	1,1	2,5

Wie bei den Desaminierungen in 3.1.1. und 3.3.1. bleibt der Anteil des Benzylmethylethers 20 bei den mittleren Werten von X_{MeOH} ungefähr konstant, während bei wachsendem Methanolanteil die Additionsprodukte an das Olefin zurückgedrängt werden.

Abweichend ist allerdings, daß der Anteil der Methoxyverbindung 73, die auf eine Substitution der kationischen Zwischenstufe 74 durch Methanol zurückzuführen ist, geringer ist als der Anteil der Eliminierungsprodukte 71 und 72. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen, die in 3.1. und 3.3. erhalten wurden.



So erhielt man für die Desaminierungen von 18 in Methanol/Vinylmethylether (=I), Methanol/Isopropenylmethylether (=II) und Methanol/Isobutylen (=III) bei einem Wert für X_{MeOH} von 0,48 folgende Verhältnisse von Substitutions- und Eliminierungsprodukten:

	I	II	III
Subst./El.	8	7	0,4

Während man in I und II fast gleiche Verhältnisse bekommt, ist der Quotient bei III um einen Faktor 20 geringer, die intermolekulare Reaktion mit Methanol wird also stark erschwert.
Zurückzuführen sind diese Ergebnisse auf die Stabilisierung von Carbokationen durch Alkoxygruppen. In Tabelle 15 sind die Stabilisierungsenergien (SE) mehrerer Kationen

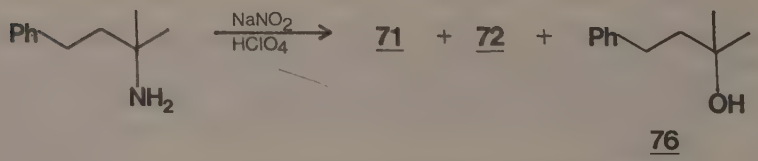
angegeben, die man aus der Differenz ihrer Appearance-Potentiale mit dem des Methylkations erhielt.[22]

Tabelle 15

	SE (kcal/mol)	
$MeOCH_2^{\oplus}$	69	
$PhCH_2^{\oplus}$	55	
$MeO\overset{\oplus}{C}HMe$	87	entspricht 54
$MeO\overset{\oplus}{C}Me_2$	95	entspricht 70
$Me_3C^{\oplus}$	70	entspricht 74

Die Stabilisierung durch eine Methoxygruppe ist also weitaus stärker als die durch eine Methylgruppe. Daß bei II ein geringeres Verhältnis bestimmt wurde als bei I, obwohl dort das stabilere Kation vorgelegen hat, liegt wohl daran, daß bei 70 eine zusätzliche sterische Abschirmung durch die Methylgruppe auftritt. Außerdem stehen hier mehr Protonen für die Eliminierung zur Verfügung, nämlich 5 anstatt 2.

Tabelle 14 zeigt auch, daß das thermodynamisch ungünstigere Olefin 71 gegenüber 72 bevorzugt gebildet wird. 71 ist das kinetisch günstigere Produkt, weil zu dessen Bildung 6 Protonen für die Eliminierung zur Verfügung stehen im Vergleich zu den 2 Protonen bei 72. Dagegen bekommt man bei der Desaminierung von 4-Phenyl-2-methyl-2-aminobutan 75 mit salpetriger Säure ein anderes Produktverhältnis.



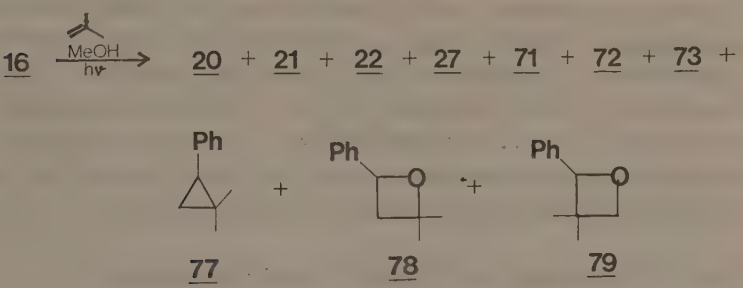
76

Als Hauptprodukt bildete sich 4-Phenyl-2-methylbutanol-2 76. Die beiden Olefine 71 und 72 entstanden im umgekehrten

Verhältnis wie bei der Umsetzung des Nitrosoharnstoffes 18. Für diese Unterschiede dürfte das stark polare Medium der Desaminierung von 75 verantwortlich sein.

3.4.2. Photolysen von 16 in Methanol/Isobutylen

Die Photolysen wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wie die in 3.1.2. und 3.3.2. mit dem Unterschied, daß zur Erreichung der nötigen niedrigeren Temperaturen (Siedepunkt von Isobutylen: -6°C) die Kühlung der Photolyseapparatur mit Hilfe eines Kryostaten vorgenommen wurde (Photolysetemperatur: -20°C). Bei der Analyse der Photolyselösungen konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:



Neben den schon in den Desaminierungen auftretenden Verbindungen erhielt man zusätzlich das Additionsprodukt des Carbens an das Olefin, 1-Phenyl-2,2-dimethylcyclopropan 77 und die beiden Cycloadditionsprodukte von Benzaldehyds 21 an Isobutylen, 2-Phenyl-4,4-dimethyloxetan 78 und 2-Phenyl-3,3-dimethyloxetan 79, die stets in einem Verhältnis von 1:4 gebildet wurden. Zusammengenommen hatten die 4 Verbindungen, Benzaldehyd 21 und dessen Folgeprodukte 22, 78 und 79 einen Anteil von 9 bis 15%. Benzylalkohol 27 wurde mit maximal 1% gefunden.

Tabelle 16 gibt die relative Zusammensetzung der photolysierten Lösungen wieder, wobei nur die Produkte der

Reaktionen von Phenylcarben und Benzylkation mit den beiden Lösungsmittelkomponenten berücksichtigt sind:

Tabelle 16

X_{MeOH}	20	71	72	73	77
0,36	22,5	3,2	0,5	0,4	73,4
0,53	45,4	4,0	1,0	0,7	49,0
0,69	55,1	3,6	0,8	1,1	39,5
0,82	68,1	3,1	0,6	1,1	27,1

Auch hier ist wieder ein fast linearer Anstieg von 20 mit dem Molenbruch X_{MeOH} zu verzeichnen.
Beim Vergleich mit Tabelle 14 fällt auf, daß das Verhältnis 71/72 hier größer ist, nämlich 4 bis 6, während bei den Desaminierungen ein Faktor von etwa 2,5 gefunden wurde. 71 war nicht allein durch Eliminierung der Zwischenstufe 74 entstanden, sondern wurde auch zum geringen Teil durch die Reaktion des Phenylcarbens mit Isobutylen gebildet. So entstand bei der Photolyse von 16 in reinem Olefin neben 98% 77 auch 2% 71. Das Cyclopropan 77 war unter diesen Bedingungen photochemisch stabil, es wurde selbst bei längeren Belichtungszeiten keine Umsetzung gefunden.

3.4.3. Photolysen von 17 in Methanol/Isobutylen

Die Photolysen von 17 wurden in einer ähnlichen Apparatur durchgeführt wie die von 16, nur daß man hier ein Belichtungsgefäß aus Quarz verwendete.
Bei der Analyse wurden die gleichen Verbindungen nachgewiesen wie in 3.4.2. Die Zusammensetzung der Produkte 20, 71, 72, 73 und 77 zeigt Tabelle 17:

Tabelle 17

X_{MeOH}	20	71	72	73	77
0,36	30,9	8,4	1,0	0,6	58,7
0,53	28,7	17,3	2,5	0,6	50,8
0,69	38,2	11,7	1,7	0,9	47,5
0,82	56,2	7,7	1,3	1,5	33,3

Bei der Belichtung von 77 in Methanol erhielt man folgendes Ergebnis:

Tabelle 18

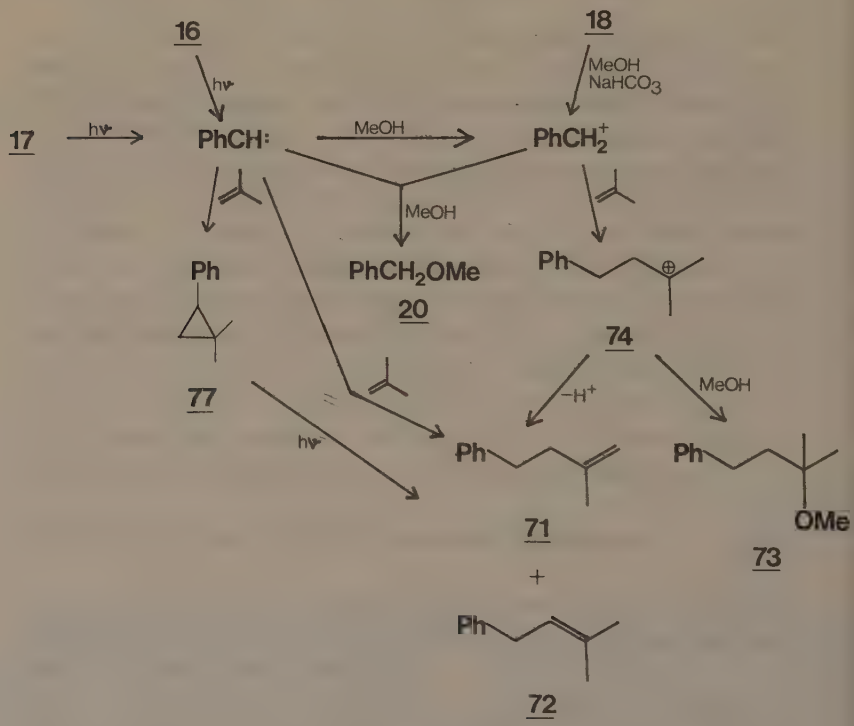
Belichtungszeit	77	71	72
3o min	80,6	17,2	2,2
1 h	53,0	42,8	4,2

Die Cyclopropanverbindung 77 wird also photolytisch gespalten, wobei das Olefin 71 entsteht, das wiederum zu 72 isomerisiert. Es wurde keine Methoxyverbindung 73 gefunden, sodaß deren Bildung allein auf die Reaktion des Benzylkations mit Isobutylen zurückgeht.

3.4.4. Diskussion der Ergebnisse

Schema 3 zeigt die Reaktionen des Phenylcarbens und des Benzylkations in dem Lösungsmittelgemisch Methanol/Isobutylen:

Schema 3



Das Benzylkation reagiert unter Addition an die Doppel - bindung des Isobutylens zur kationischen Zwischenstufe 74. Diese führt wiederum durch Eliminierung zu den beiden Olefinen 71 und 72 oder durch Reaktion mit Methanol zum Ether 73.

Das Phenylcarben addiert an Isobutylen zu der Cyclopropanverbindung 77. Außerdem findet eine Insertion in die C-H-Bindung des Olefins statt, wobei sich 71 bildet. Bestrahlt

man 77 kürzerwellig, so wird die Cyclopropanverbindung photolytisch gespalten und man erhält die beiden Olefine 71 und 72 als Hauptprodukte.
Die Bildung des Benzylmethylethers 20 kann wieder durch direkte Reaktion des Carbens mit Methanol oder über das durch Carbenprotonierung entstandene Benzylkation erklärt werden.

Tabelle 19 gibt die Verhältnisse von 20 zur Summe von 71, 72 und 73, bzw. von 20 zu 73 allein an.

Tabelle 19

X_{MeOH}	Desaminierungen		Photol. von 16		Photolyse v. 17
	A[a)]	B[b)]	A[a)]	B[b)]	B[b)]
0,36	6,5	25	5,5	56	52
0,48	5,9	20			
0,53			8,0	65	48
0,69	14,6	37	10,0	50	42
0,82			14,2	62	37

a) A = 20 / (71 + 72 + 73)
b) B = 20 / 73

Die A-Verhältnisse der Desaminierungen und der Photolysen zeigen wieder eine gute Übereinstimmung, was auch hier darauf hindeutet, daß der größte Teil des bei der Photolyse von 16 gebildeten Benzylmethylethers 20 auf die kationische Addition und damit auf die Carbenprotonierung zurückzuführen ist. Bei den A-Werten für die Photolysen muß man allerdings berücksichtigen, daß ein Teil des Olefins 71 durch C-H-Insertion des Phenylcarbens gebildet wurde. Für den Vergleich mit den Desaminierungen müßte man die A-Werte der Photolysen korrigieren, indem man den geringen Insertionsanteil von 71 abzieht.
Die B-Werte der Desaminierungen auf der einen Seite und der Photolysen zum andern differieren dagegen viel stärker. Man muß allerdings berücksichtigen, daß bei den beiden Photolysen der Anteil von 73 an der Gesamtlösung nur zwischen 0,3 und 1% liegt. Bei diesen kleinen Werten ist

der Fehler, den man bei der gaschromatographischen Analyse mit Hilfe von elektronischen Integratoren erhält, relativ gesehen sehr hoch, zumal die Peaks wegen der hohen Retentionszeit sehr breit sind. Etwas zuverlässiger sind die B-Werte der Desaminierungen, denn hier liegt der Anteil von 73 an der Gesamtlösung zwischen 2 und 4%, der relative Fehler sollte also geringer sein.

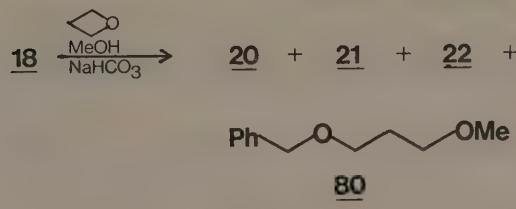
Das wichtigste Ergebnis, das man bei der Photolyse des Stilbenoxids erhält, ist qualitativer Art: auch hier entsteht der auf eine kationische Reaktion zurückzuführende Methylether 73. Eine Bildung von 73 auf anderem Wege, etwa durch radikalische Reaktionen, konnte ausgeschlossen werden.

3.5. Reaktionen des Phenylcarbens in Methanol/Oxetan

In den bisherigen Kapiteln wurde das Auftreten des Benzylkations durch Addition an ein geeignetes Olefin nachgewiesen. Hier soll nun zum Nachweis der Carbenprotonierung die elektrophile Reaktion des Kations mit den n-Elektronen des Sauerstoffs in Ethern ausgenutzt werden.[23] Als geeignete Verbindung wurde der cyclische Ether Oxetan ausgewählt, dessen Ringspannung die Alkylierung des Sauerstoffs und die weitere Reaktion zu Ringöffnungsprodukten erleichtern sollte.

3.5.1. Desaminierungen von 18 in Methanol/Oxetan

Die Desaminierungen wurden wie in den vorigen Kapiteln beschrieben durchgeführt, aufgearbeitet und analysiert, wobei folgende Verbindungen nachgewiesen werden konnten:



80

Die vier Nebenprodukte 21,22,27 und 30 sind schon aus den vorigen Desaminierungen bekannt und entstanden auch hier mit ähnlichen Ausbeuten. Zusätzlich erhielt man als Produkt der Etherspaltung Trimethylenglykolmethylbenzylether 80. Dabei wurden folgende relative Ausbeuten an 20 und 80 erhalten:

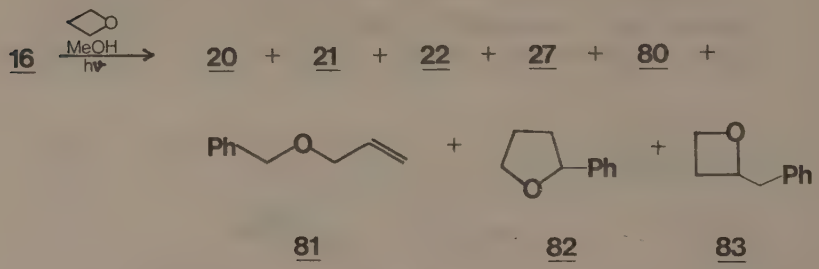
Tabelle 20

X_{MeOH}	20	80
0,52	80,3	19,7
0,62	81,7	18,3
0,76	83,5	16,5

Der Anteil von 20 stieg mit wachsender Methanolkonzentration nur wenig an, und die Ausbeute des Etherspaltungsprodukts 80 war so groß, daß das System Methanol/Oxetan als sehr günstig zum Nachweis der Carbenprotonierung erschien.

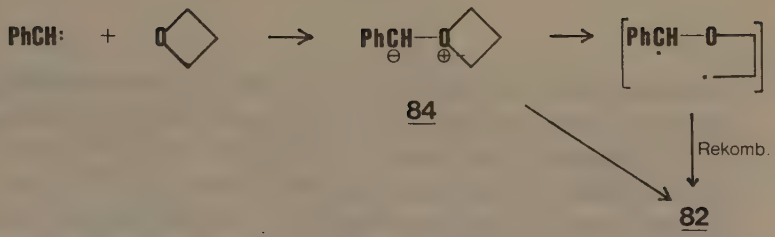
3.5.2. Photolysen von 16 in Methanol/Oxetan

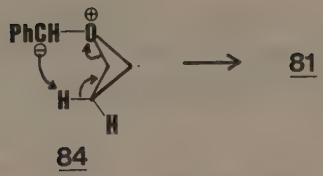
Auch die Photolysen von Phenyldiazomethan in Methanol/Oxetan konnten unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden wie die in den vorigen Kapiteln beschriebenen. Wegen des Siedepunktes von Oxetan von 47°C entfiel eine zusätzliche Kühlung.
Bei der gaschromatographischen Analyse wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:



81 82 83

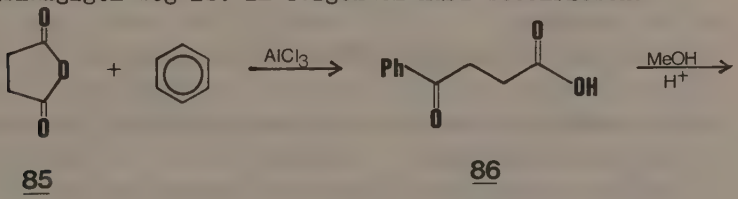
Neben den schon aus den Desaminierungen bekannten Verbindungen erhielt man hier zusätzlich die Reaktionsprodukte des Phenylcarbens mit Oxetan, Allylbenzylether 81, 2-Phenyltetrahydrofuran 82 und 2-Benzyloxetan 83. 83 ist das Produkt der Insertion des Carbens in die 2-C-H-Bindung des Oxetans, dagegen leiten sich 81 und 82 aus der Addition des Carbens an den Sauerstoff des Oxetans ab.[24]

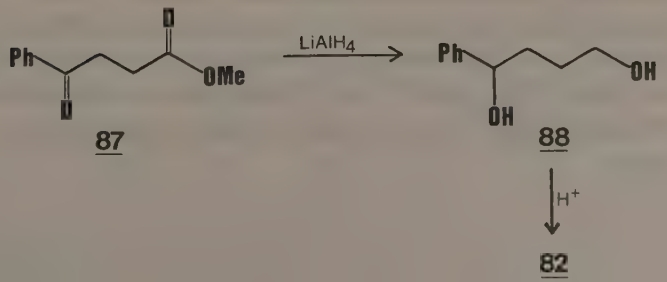




Dabei bildet sich das Ylid 84, das im Sinne einer Stevens-Umlagerung wahrscheinlich über ein Diradikal zu dem ringerweiterten Produkt 82 weiterreagiert. Formal handelt es sich hierbei um eine C-O-Einschiebung des Carbens.
Das Ylid hat noch eine zweite Möglichkeit der Stabilisierung: das Anion abstrahiert ein Proton aus der 3-Position des Oxetans, wobei sich der Oxetanring zum Allylether 81 öffnet.

Die Darstellung von 2-Phenyltetrahydrofuran 82 auf einem unabhängigen Weg ist im folgendem kurz beschrieben:





Ausgangspunkt der Synthese war Bernsteinsäureanhydrid 85, das mit Benzol im Sinne einer Friedel-Crafts-Acylierung zu 3-Benzoylpropionsäure 86 umgesetzt wurde.[26] Die Veresterung von 86 führte zum Methylester 87[27], der anschließend mit Lithiumalanat zu 1-Phenylbutan-1,4-diol 88 reduziert wurde[27]. Beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol erfolgte der Ringschluß zu 82[27].

Tabelle 21 zeigt die Zusammensetzungen der Photolyselösungen, wobei wieder nur die Produkte von Kation und Carben mit den beiden Lösungsmitteln berücksichtigt sind:

Tabelle 21

X_{MeOH}	20	80	81	82	83
0	-	-	12,2	78,2	9,7
0,52	42,6	23,1	5,0	25,2	4,1
0,62	55,6	22,7	3,5	15,4	2,8
0,76	66,3	22,9	2,0	7,1	1,6

Die Ergebnisse zeigen auch hier einen fast linearen Anstieg der Ausbeuten von 20 mit X_{MeOH} zusammen mit einer Abnahme der 3 Carbenprodukte 81,82 und 83. Dagegen ist der Anteil der kationischen Etherspaltung zum Diether 80 in den verschiedenen Lösungsmittelmischungen fast gleichbleibend.

3.5.3. Photolysen von 17 in Methanol/Oxetan

Die Photolysen wurden wie in den Kapiteln 3.1.3. und 3.3.3. durchgeführt.
Bei der Analyse der belichteten Lösungen wurden die gleichen Verbindungen nachgewiesen wie in 3.5.2.
Um die Photostabilität der nachgewiesenen Produkte bei kurzwelliger Bestrahlung zu überprüfen, wurden bei einer Photolyse (X_{MeOH}=0,62) nach bestimmten Zeitintervallen Proben entnommen und auf ihre Zusammensetzung untersucht:

Tabelle 22

Belichtungszeit	20	80	81	82	83	27
45 min	50,3	16,3	4,2	22,0	4,6	2,6
75 min	50,1	16,4	4,1	21,5	4,6	3,3
120 min	50,6	15,9	3,6	21,0	5,0	3,9
240 min	50,7	15,5	2,6	20,4	5,0	5,9

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen 80 und 82 im Laufe der Photolyse geringfügig abnahmen, dagegen verringerte sich der Anteil von 81 um 40%. Gleichzeitig stieg die Ausbeute an Benzylalkohol 27 auf mehr als das Doppelte. 27 ist damit wohl das Hauptprodukt der photolytischen Spaltungen. 20 und 83 sind dagegen stabiler, ihr Relativanteil stieg sogar geringfügig an.

Tabelle 23 zeigt die Zusammensetzungen der Photolysen in Abhängigkeit der Methanol-Konzentration, wobei nur Benzylalkohol 27 unberücksichtigt blieb (Belichtungszeiten zwischen 60 und 90 min).

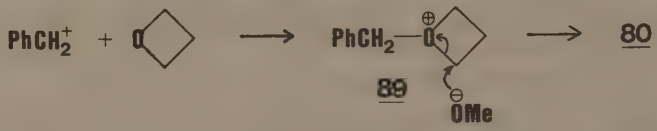
Tabelle 23

X_{MeOH}	20	80	81	82	83
0,52	38,7	21,8	5,2	29,2	5,1
0,62	50,8	20,5	3,7	20,6	4,6
0,76	63,9	21,0	2,0	10,2	2,8

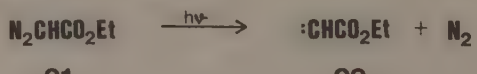
Die Photolysen von 17 zeigen ähnliche Ergebnisse wie die von 16: 20 nahm mit steigendem X_{MeOH} zu, während gleichzeitig die Ausbeuten der Produkte, die sich vom Oxetan ableiten, geringer wurden. Das Produkt der Etherspaltung blieb wie in 3.5.2. konstant.

3.5.4. Diskussion der Ergebnisse

Trimethylenglykolmethylbenzylether 80 bildet sich durch kationische Etherspaltung nach folgendem Mechanismus:[23]



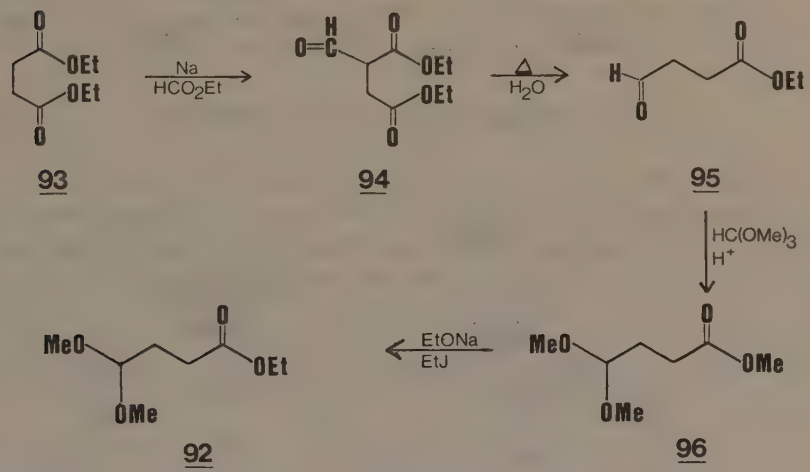
Der erste Schritt ist die Bildung des Oxoniumions 89, das mit Methanol unter Ringöffnung 80 ergibt. Diese Reaktionsweise des Benzylkations ist durch die Desaminierungen von 18 in Methanol/Oxetan (siehe 3.5.1.) belegt. Aus der Reaktion des Phenylcarbens in Methanol/Oxetan läßt sich die Zwischenstufe 89 noch auf einem anderen Wege erreichen, nämlich durch Protonierung des Ylids 84.
Zur Deutung der Ergebnisse ist es also nötig zu klären, auf welchem Weg 80 bei den Photolysen von 16 und 17 entstanden ist, entweder durch Protonierung des Carbens und anschließender Etherspaltung oder aus dem durch Addition des Carbens an den Sauerstoff des Ethers entstandenen Ylid. Dazu sollte ein Carben, das mit einiger Sicherheit keine nukleophilen Eigenschaften hat, den gleichen Reaktionen unterworfen werden. Als geeignetes Carben wurde das Äthoxycarbonylcarben 90 gewählt, das leicht durch Belichtung von Diazoessigsäureäthylester 91 generiert werden kann.



91 90

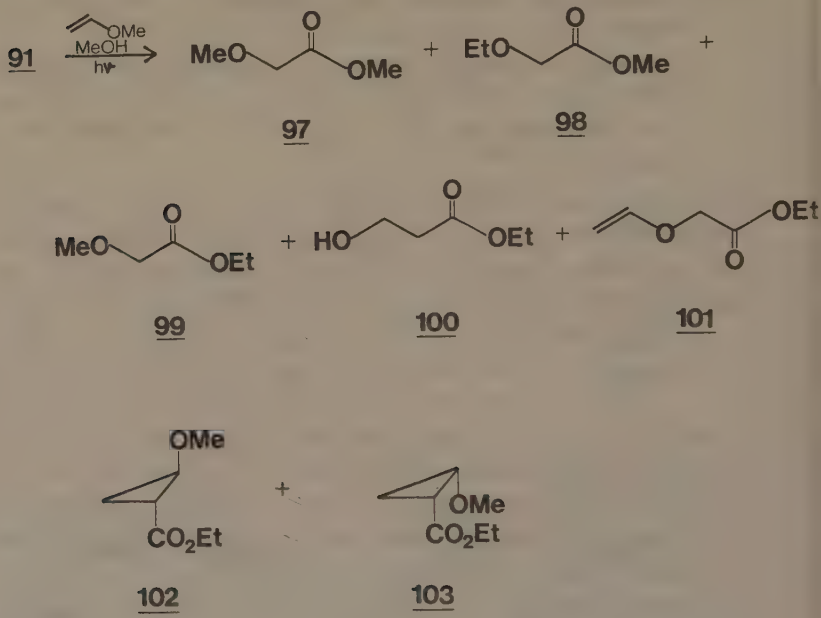
3.5.4.1. Photolyse von 91 in Methanol/Vinylmethylether

Zur Überprüfung der nukleophilen Eigenschaften von 90 wurde 91 in Methanol/Vinylmethylether belichtet. Sollte 90 wieder Erwarten protoniert werden, dann müßte die zu Hydrozimtaldehyddimethylacetal 28 analoge Verbindung 92, 4,4-Dimethoxybuttersäureäthylester, in den photolysierten Lösungen nachzuweisen sein. 92 wurde auf folgendem Wege synthetisiert:



Ausgangspunkt war Bernsteinsäureäthylester 93, der mit Ameisensäureäthylester und Natrium zu Formylbernsteinsäureäthylester 94 umgesetzt wurde.[28] Thermische Decarboxylierung von 94 ergab Formylpropionsäureäthylester 95,[28] der mit Orthoameisensäuremethylester zu 4,4-Dimethoxybuttersäuremethylester 96 acetalisiert wurde. Zur Umwandlung in den Äthylester 92 wurde 96 mit Natriumäthanolat und Äthyljodid umgesetzt.

Die Photolysen von 91 wurden analog denen von Phenyldiazomethan durchgeführt (siehe 6.7.). Dabei wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:



Bei der Belichtung von 91 in Methanol erhielt man 4 Ester (97 - 100), deren Zuordnung mit Hilfe einer in der Literatur beschriebenen Produktverteilung vorgenommen wurde.[29] Methoxyessigsäureäthylester 99 ist dabei durch Einschiebung in die O-H-Bindung und 3-Hydroxypropionsäureäthylester 100 durch Insertion in die C-H-Bindung des Methanols entstanden. Methoxyessigsäuremethylester 97 und Äthoxyessigsäuremethylester 98 kann man auf eine der Wolff-Umlagerung von Diazoketonen analoge Reaktion zurückführen. Die Verbindungen 101 - 103 wurden bei der Photolyse von 91 in reinem Vinylmethylether erhalten. Die beiden Cyclopropane, trans- und cis-2-Methoxycyclopropancarbonsäureäthylester 102 und 103, bilden sich durch Addition des

Carbens an die Doppelbindung des Enolethers, während Vinyloxyessigsäureäthylester 101 durch Addition des Carbens an den Sauerstoff des Ethers (Ylid) und Abspaltung der Methylgruppe entsteht.

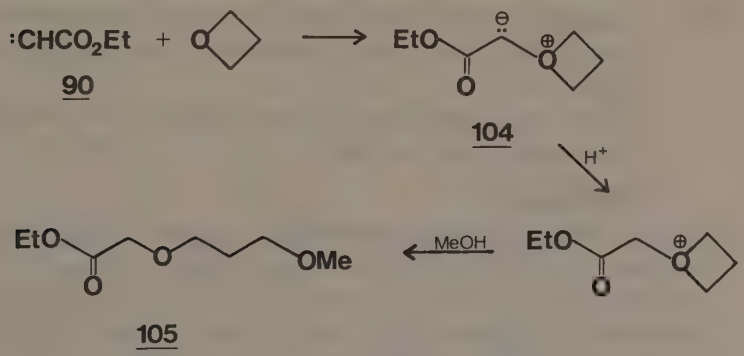
Ein Lösungsmittelgemisch mit einem X_{MeOH}-Wert von 0,66 ergab folgende Produktverteilung:

97	98+99	100	101	102	103
2,9	40,6	3,8	8,4	15,9	21,4

92 wurde nicht gefunden. Äthoxycarbonylcarben hat also hinreichend geringe nukleophile Eigenschaften und ist für den angegebenen Zweck geeignet.

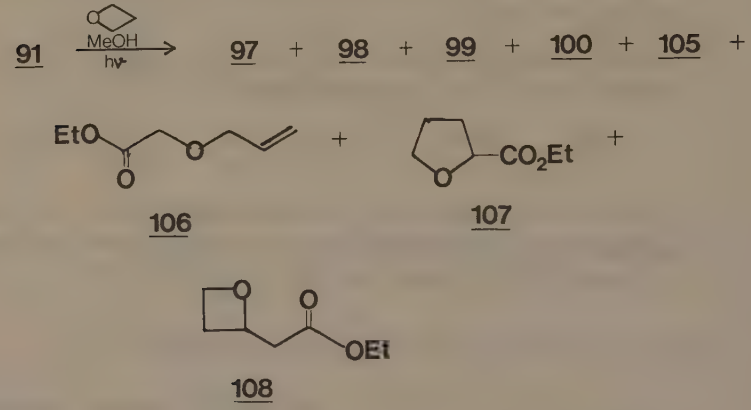
3.5.4.2. Photolysen von 91 in Methanol/Oxetan

Sollte bei den Photolysen eine zu 80 analoge Verbindung, (3-Methoxypropoxy)-Essigsäureäthylester 105, nachgewiesen werden, so würde das bedeuten, daß das entsprechende Ylid 104 durch Methanol protoniert wird:



Die Photolysen wurden entsprechend denen von Phenyldiazomethan durchgeführt

Bei der Analyse der photolysierten Lösungen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:



106 107

108

Neben den 4 Produkten der Reaktion des Carbens mit Methanol, 97 bis 100, erhielt man 3 Carbenprodukte aus dem Oxetan, Allyloxyessigsäureäthylester 106, 2-Tetrahydrofurancarbonsäureäthylester 107 und Oxetan-2-essigsäureäthylester 108. Diese entsprechen den Verbindungen 81, 82 und 83.
Durch gaschromatographische Analyse wurde folgende Produktverteilung bestimmt:

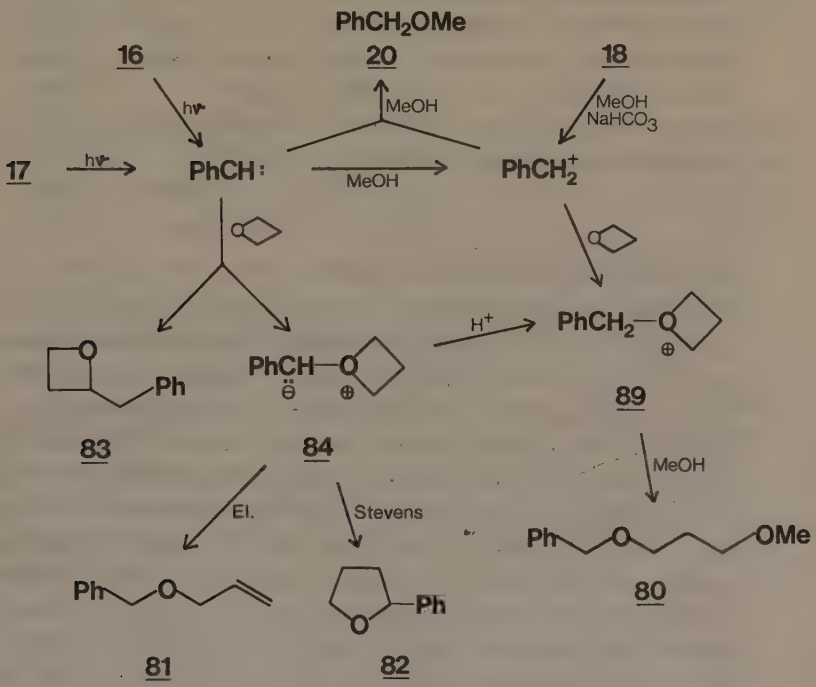
Tabelle 24

X_{MeOH}	97-100	106	107	108	105
0	-	12,2	70,3	17,5	-
0,35	45,5	3,4	12,8	9,9	28,2
0,62	70,4	1,8	6,7	6,2	14,8
0,83	85,5	0,8	2,3	3,0	8,3

Das Produkt 105 der Ylid-Protonierung wird also tatsächlich gebildet, und zwar ist sein Anteil in etwa proportional zur Summe der Oxetanprodukte 106 bis 108.
Die Frage ist nun, in welchem Maße das Ylid 84 durch Methanol protoniert wird, bzw. inwieweit die Bildung von 80 auf die Carbenprotonierung zurückzuführen ist.

Schema 4 zeigt den Reaktionsverlauf bei der Photolyse von Phenyldiazomethan in Methanol/Oxetan:

Schema 4



Setzt man für Phenyldiazomethan 16 Diazoessigester 91 ein, so verläuft der Reaktionsweg völlig analog, mit der Ausnahme natürlich, daß das Carben 90 nicht protoniert wird und daher kein Oxoniumion aus dem Carbokation entstehen kann.

Das Ausmaß der Protonierung des Ylids 84 läßt sich auf folgende Weise abschätzen. Tabelle 25 gibt die Verhältnisse der Ylid-Produkte zur C-H-Insertion für das Phenyl- und das Äthoxycarbonylcarben wieder. Außerdem ist dort das Verhältnis von Stevens-Umlagerung zur Eliminierung des Ylids angegeben.

Tabelle 25

	$PhCHN_2$		80 aus		N_2CHCO_2Et	
X_{MeOH}	A[a]	82/81	Ylid-Prot. (84)	Ethersp. (89)	B[b]	107/106
0	9,3	6,4			4,7	5,8
0,35					4,5	3,8
0,52	13,0	5,0	7,9%	15,2%		
0,62	14,9	4,4	7,1%	15,6%	3,8	3,5
0,76	20,0	3,6	5,7%	17,1%		
0,83					3,8	2,9

a) A = (80 + 81 + 82) / 83
b) B = (105 + 106 + 107) / 108

Die B-Werte zeigen, daß für Äthoxycarbonylcarben das Verhältnis von Ylid- zu Insertionsprodukten bei wachsendem Methanolanteil ungefähr konstant bleibt. Dagegen steigen bei der Photolyse von 16 die A-Werte mit wachsendem X_{MeOH} stark an. Dies wird dadurch bewirkt, daß ein Teil von 80 nicht über das Ylid gebildet wird, sondern über das Benzylkation. Wenn man für Phenylcarben ein lösungsmittelunabhängiges Verhältnis von Ylid-Bildung und C-H-Einschiebung annimmt, so läßt sich der Beitrag des Ylids und des Benzylkations zur Bildung von 80 bestimmen. Man multipliziert hierzu die Ausbeute an 83 (Tabelle 21) mit 9,3 (A-Wert für $X_{MeOH} = 0$) und zieht die Ausbeuten von 81 und 82 ab. Die so ermittelte Bildung von 80 über das Ylid 84 sinkt mit zunehmendem X_{MeOH} von 7,9 auf 5,7%. Der relative Anteil der Ylid-Protonierung wird allerdings größer, denn die Summe von 81 und 82 nimmt im gleichen Bereich der X_{MeOH}-Werte von 30,2 auf 9,1% ab. Die Ausbeute an 80, die auf die Reaktion des Benzylkations zurückgeht, nimmt leicht zu, ist also vergleichbar mit der Bildung des Diethers bei den Desaminierungen. Bei allen Überlegungen ist allerdings vorausgesetzt, daß das Verhältnis von Ylidbildung zu C-H-Insertion unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ist. Sollte es ähnlich wie die B-Werte mit wachsendem X_{MeOH} leicht abnehmen, dann würde der Beitrag

des Benzylkations noch größer ausfallen. In jedem Fall geht der größere Teil des Diethers 80 auf die Carbenprotonierung zurück, wenn auch quantitative Angaben unsicher bleiben. Die Photolysen des Stilbenoxids sind für ähnliche Überlegungen weniger geeignet, da einige Produkte bei der energiereichen Einstrahlung nicht stabil sind.
Das Reaktionsverhalten des Phenylcarbens, generiert durch Photolyse von 16, stimmt zumindest qualitativ gesehen mit dem des Carbens überein, das man durch Belichtung von 17 erzeugte (vergleiche Tabellen 21 und 23).

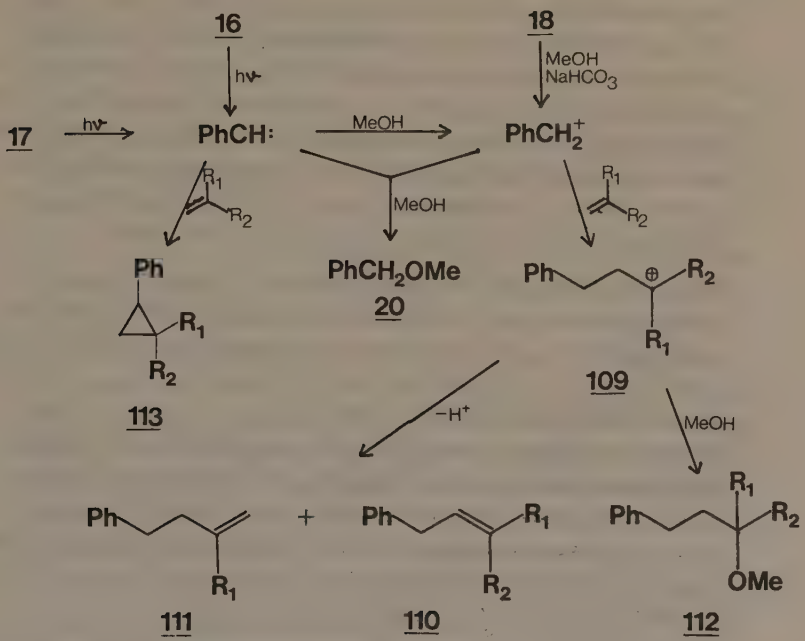
In Tabelle 25 sind außerdem die Verhältnisse 82/81 und 107/106 angegeben, die die Konkurrenz von Stevens-Umlagerung und intramolekularer Eliminierung aufzeigen. Bei beiden Photolysen wird das Verhältnis mit wachsendem Methanol-Anteil am Lösungsmittel kleiner. Durch die Zunahme der Polarität des Reaktionsmediums wird die Ylid-Zwischenstufe stabilisiert und die ionisch ablaufende Eliminierung begünstigt, während die zumindest hauptsächlich über Radikale verlaufende Stevens-Umlagerung zurücktritt.

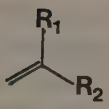
3.6. Diskussion der Ergebnisse aus 3.1. bis 3.5.

In den Kapiteln 3.1. bis 3.5. sollte die Protonierung von Phenylcarben durch Methanol mit Hilfe von verschiedenen Abfangreagentien für das Benzylkation nachgewiesen werden.
Der Nachweis der Carbenprotonierung erfolgte durch elektrophile Addition des Kations an die π-Elektronen von Olefinen, wobei sich kationische Zwischenstufen bildeten, die entweder durch Eliminierung Olefine ergaben oder durch Addition von Methanol Methylether.

Dafür kann man folgendes allgemeines Schema aufstellen:

Schema 5





R_1 = H ; R_2 = OMe : Vinylmethylether
R_1 = OMe; R_2 = Me : Isopropenylmethylether
R_1 = Me ; R_2 = Me : Isobutylen

Um einen möglichst hohen Anteil der elektrophilen Addition zu erhalten, mußte man das Olefin so wählen, daß sich bei der Addition des Benzylkations eine stark stabilisierte Zwischenstufe 109 bilden konnte. Die höchsten

Ausbeuten der Verbindungen 110 bis 112 erhielt man deshalb in Methanol/Isopropenylmethylether mit einem Verhältnis von Benzylmethylether 20 zur Summe von 110,111 und 112 von 4,3 (Desaminierung mit X_{MeOH}= 0,48). Höhere Verhältnisse wurden bei Methanol/Vinylmethylether mit ca. 5,0 und bei Methanol/Isobutylen mit 6,0 gemessen (jeweils bei Desaminierungen mit X_{MeOH}-Werten von ca.0,5). Die Ausbeuten an 110 bis 112 waren also umso größer, je besser 109 durch die Substituenten R_1 und R_2 stabilisiert wird. In Methanol/Allyltrimethylsilan wurde kein Folgeprodukt von 109 gefunden, dieses Olefin war damit zum Nachweis der Carbenprotonierung nicht geeignet.

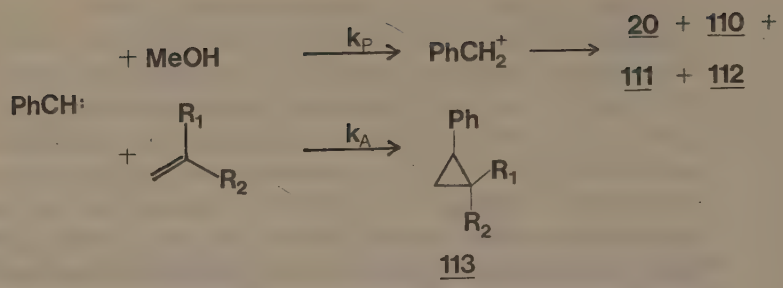
Die Stabilisierung der kationischen Zwischenstufe war ebenfalls für das Verhältnis der Eliminierungsprodukte 110 und 111 zu den Additionsprodukten 112 wichtig (siehe 3.4.1.)
Zusätzlich wurde dieses Verhältnis durch die Art des Reaktionsmediums beeinflußt. So wurde bei den Desaminierungen relativ gesehen mehr 112 als bei den Photolysen gefunden. Der Grund dafür ist, daß die Desaminierungslösungen zusätzlich in den beiden Lösungsmitteln Salze enthielten. Dies führt zu einer Bevorzugung der intermolekularen Addition von Methanol.

Aus dem Vergleich der Ausbeuten von 20 mit der Summe von 110,111 und 112 (Verhältnis A in 3.1.4., 3.3.4. und 3.4.4.) kann man Rückschlüsse ziehen auf die Bildungsweise des Benzylmethylethers 20, für die in der Literatur mehrere Mechanismen vorgeschlagen wurden [2],[3]. Da die A-Werte der Desaminierungen von denen der Photolysen von Phenyldiazomethan 16 bei gleichem X_{MeOH} nur geringfügig verschieden sind, kann man folgern,daß die Bildung von 20 zumindest größtenteils auf die Carbenprotonierung zurückzuführen ist. Denn würde 20 aus dem Carben auch auf anderem Wege gebildet, dann müßten die A-Werte der Photolysen deutlich größer sein als die der Desaminierungen. Ein exakter Vergleich ist allerdings nicht möglich, da

die Reaktionsmedien der Desaminierungen durch die anwesenden Salze sich von denen der Photolysen unterschieden. Eine Angabe von A-Werten für die Belichtungen des Stilbenoxids 17 ist nicht sinnvoll, da sich die Olefine 110 und 111 mit der benötigten energiereichen Bestrahlung auch durch photolytische Spaltung der Cyclopropane bilden können. Ein Vergleich der Verhältnisse von 20 zu 112 allerdings ergibt für die Photolysen von 16 und 17 ungefähr gleiche Werte, so daß die Bildung des Benzylkations durch Protonierung der Diazoverbindung ausgeschlossen werden kann.

Schwieriger ist die Auswertung der Ergebnisse im System Methanol/Oxetan, denn wie der Vergleich mit Reaktionen des nicht nukleophilen Äthoxycarbonylcarbens 90 im gleichen Lösungsmittelgemisch zeigt, ist das Produkt der kationischen Reaktion, der Diether 80, auch ohne Carbenprotonierung zugänglich. Man erhält ihn durch Protonierung der Ylid-Zwischenstufe 84. Der Anteil von 80, der auf die Bildung des Benzylkations zurückzuführen ist, ließ sich durch Vergleich der Ausbeuten von Ylid- und Insertionsprodukten abschätzen (siehe 3.5.4.).

Vergleicht man die Summe der Kationenprodukte 20, 110, 111 und 112 mit den Carbenadditionsprodukten 113, so findet man eine Proportionalität zum Verhältnis Methanol/Olefin in der Photolyselösung, das heißt, je mehr Methanol das Lösungsmittel enthielt, desto größer war der Anteil der Kationenprodukte. Dieser Proportionalitätsfaktor entspricht in erster Näherung dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung des Phenylcarbens durch Methanol ($=k_P$) zu der der Addition des Carbens an die Doppelbindung des Olefins ($=k_A$).[14d),(30)]



$$\frac{k_P}{k_A} = \frac{(20 + 110 + 111 + 112)}{113} \cdot \frac{n_{Olefin}}{n_{MeOH}} \quad ^{1)}$$

1) n_{MeOH} / n_{Olefin} : Molverhältnis von Methanol zu Olefin

k_P/k_A hat für die 3 untersuchten Systeme Methanol/Olefin folgende Werte:

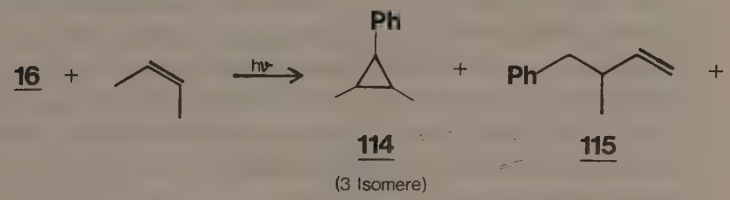
Olefin	k_P/k_A
Vinylmethylether	0,60
Isopropenylmethylether	0,53
Isobutylen	0,69

Vorausgesetzt ist bei diesen Berechnungen, daß die Protonierung des Carbens der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung von 20, 110, 111 und 112 ist und daß Benzylmethylether 20 ausschließlich durch die Reaktion des Benzylkations entstanden ist. Vor allem die letzte Vorbedingung ist vermutlich nicht ganz realistisch, denn die Bildung von 20 könnte zumindest teilweise auf eine direkte Reaktion des Carbens mit dem Alkohol zurückgehen. Dies bedeutet, daß die Werte von k_P/k_A in Wirklichkeit etwas niedriger sein können. Selbst dann bleiben die Reaktivitätsunterschiede klein; das weist auf geringe Aktivierungsenergien der konkurrierenden Prozesse hin.

Eine interessante Frage ist, welchen Einfluß das Singlett-Triplett-Gleichgewicht bei den Reaktionen des Phenylcarbens spielt.[30a] Der Grundzustand des Phenylmethylens ist

das Triplett, während der Singlett-Zustand 3 bis 4 kcal/mol höher liegt.[31] Allerdings beobachtet man bei der Photolyse von Phenyldiazomethan oder Stilbenoxid in Lösung die Reaktionen eines Singlett-Carbens, etwa die nahezu stereospezifische Addition an Doppelbindungen.[15a],[14d]
Zur Untersuchung der Reaktionen des Triplett-Phenylcarbens findet man in der Literatur mehrere Arbeiten über Photolysen in Olefin-[32], Alkan-[33] und Alkoholmatrizen[34], sowohl von Phenyldiazomethan als auch von trans-Stilbenoxid als Vorstufe.[35] Dabei wird gefunden, daß im festen Lösungsmittel die Reaktionen des Triplett-Zustandes überwiegen, weil bei der Umsetzung des Singletts simultan 2 neue Bindungen gebildet werden. Diese Reaktionen sind also sterisch anspruchsvoller als die des Tripletts, bei denen die neuen Bindungen nacheinander geformt werden. Durch die eingeschränkte Mobilität der Moleküle in der festen Matrix werden die Triplett-Umsetzungen günstiger.[14e]

So erhielt man bei der Photolyse von Phenyldiazomethan in festem cis-2-Buten und in der flüssigen Phase folgende Produktverteilung: [14b]



114 (3 Isomere) 115

116 117

T (°C)	114	115	116	117
0	94,8%	1,4%	0,4%	3,5%
- 196	47,1%	18,5%	4,9%	29,0%

Die Cyclopropane 114, die zu 97% stereospezifisch gebildet wurden, haben bei der Reaktion in der flüssigen Phase einen Anteil von fast 95% am Reaktionsgeschehen. Das zeigt, daß das Singlett-Carben bei weitem bevorzugt an Doppelbindungen addiert als in C-H-Bindungen einschiebt. Dagegen ändert sich die Produktverteilung drastisch bei der Photolyse von 16 in einer Buten-Matrix. Der Anteil der Cyclopane 114 nimmt auf etwa die Hälfte ab, während die 3 Olefine, die auf eine radikalische Reaktion des Triplettcarbens mit Buten zurückzuführen sind, im gleichen Maße zunehmen.

Beim Vergleich der in dieser Arbeit durchgeführten Photolysen von Phenyldiazomethan 16 und trans-Stilbenoxid 17 fällt auf, daß bei den Belichtungen von 17 in Methanol/Olefin der Anteil der Cyclopropane jeweils um ca. 10 bis 20% größer ist als bei den Photolysen von 16 bei gleichem X_{MeOH}. In Analogie zu den Matrixuntersuchungen kann man schließen, daß bei der energiereicheren Bestrahlung von 17 (Quarzapparatur) fast ausschließlich Singlett-Phenylcarben für die Reaktionen verantwortlich ist. Bei der Bestrahlung von 16 mit weniger energiereichem Licht (Durangefäß) ist der Triplettanteil größer und damit die Ausbeuten an Additionsprodukten geringer. Ein ähnliches Verhalten findet man bei der Photolyse in Methanol/Oxetan, wobei hier die bevorzugte Singlettreaktion die Addition des Carbens an den Sauerstoff des Ethers unter Bildung des Ylids ist.

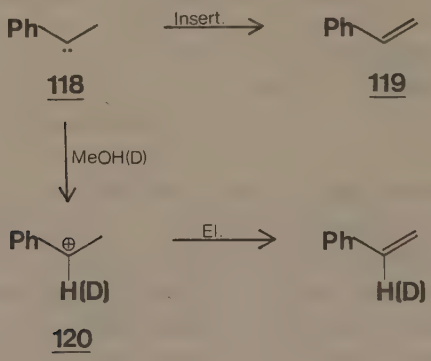
Diese Ergebnisse zeigen eine Analogie zum wellenlängenabhängigen Verhältnis von Singlett- und Triplettmethylen bei der Belichtung von Keten.[146]

Abschließend kann man festhalten, daß zur Untersuchung der Carbenprotonierung die Abfangreaktionen mit Olefinen geeignet sind. Voraussetzung ist allerdings, daß die Carbenvorstufen stabil sind gegenüber den Protonendonatoren und daß die Herkunft der Kationenprodukte aus der Carbenprotonierung eindeutig ist. Diazoverbindungen

dürfen z.B. nicht mit Alkoholen reagieren und Carbenprodukte sich nicht im Laufe der Reaktion zu Kationenprodukten umsetzen. Geeignete Olefine sind solche, die bei der Kationenaddition stark stabilisierte Zwischenstufen ergeben wie etwa der Isopropenylmethylether. Die Etherspaltung ist zum Nachweis der Kationen weniger geeignet.

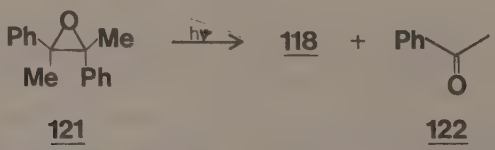
3.7. Reaktionen des Phenylmethylcarbens 118 in Methanol

Alkylcarbene mit einem Wasserstoffatom in 2-Stellung ergeben Olefine durch intramolekulare Insertion des Carbens in die 2-C-H-Bindung.[14c] Im Falle des Phenylmethylcarbens entsteht dabei Styrol 119:



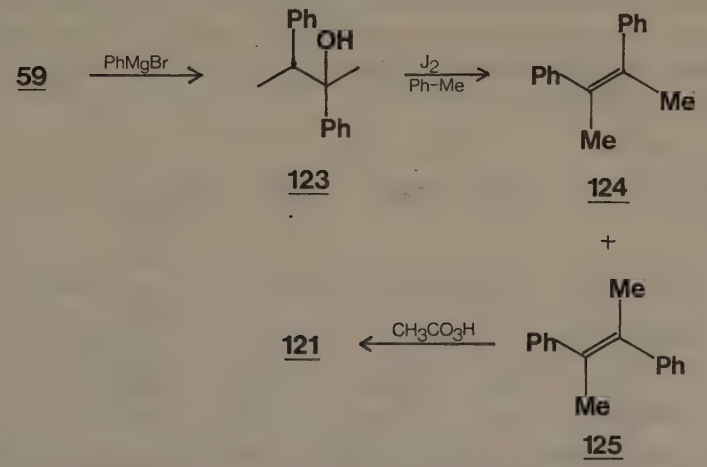
Wird das Carben 118 in einem protischen Lösungsmittel generiert, so könnte durch Carbenprotonierung das Phenyläthylkation 120 entstehen, das durch Eliminierung ebenfalls Styrol ergibt. Zur Unterscheidung von durch Insertion oder durch Eliminierung entstandenem 119 ist die Reaktion in einem deuterierten Lösungsmittel wie Deuteromethanol MeOD geeignet. Aus 120 würde deuteriertes Styrol entstehen.

Das Carben 118 wurde durch Belichtung von trans-Dimethylstilbenoxid 121 erzeugt,[37] da 1-Phenyldiazoäthan in Methanol nicht stabil ist.



3.7.1. Darstellung von trans-Dimethylstilbenoxid 121

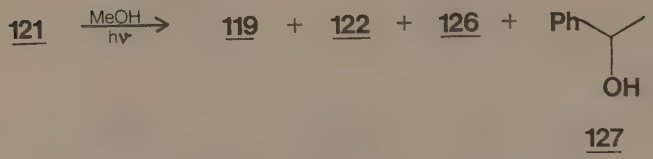
121 wurde auf folgendem Syntheseweg dargestellt:



Durch Alkylierung von Phenylaceton 24 mit Natriumisopropanolat und Methyljodid erhielt man 3-Phenylbutanon-2 59.[38] 59 wurde mit Phenyl-Grignard zu 2,3-Diphenylbutanol-2 123 umgesetzt.[39] Dehydratisierung von 123 mit Jod in kochendem Toluol ergab cis- und trans-Dimethylstilben 124 und 125.[39] Durch Auskristallisieren erhielt man das reine trans-Isomere. Die Oxydation von 124 mit Peressigsäure lieferte trans-Stilbenoxid 121.[39]

3.7.2. Photolysen von 121 in Methanol

Die Belichtung von 121 wurde in einer Quarzapparatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner vorgenommen, ähnlich den Photolysen von trans-Stilbenoxid (vergleiche 6.9.). Eine 0,11m Lösung von 121 in Methanol wurde 2 Stunden lang bestrahlt. Dabei wurden folgende Produkte mit den nachstehenden Ausbeuten gefunden:



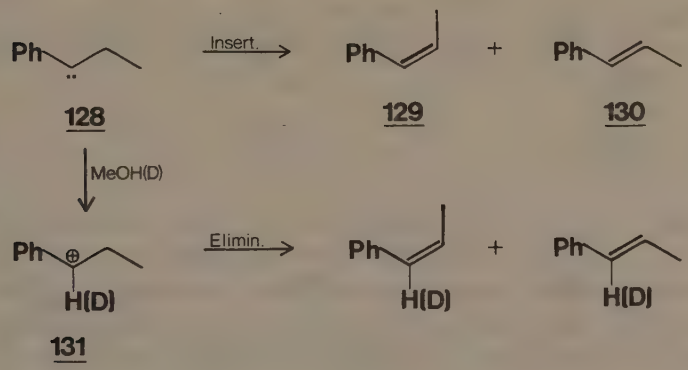
	119	122	126	127
Ausbeute:	0,2%	0,8%	89,0%	8,0%

Als Hauptprodukt wurde 1-Phenyl-1-methoxyäthan 126 gefunden, das aus der Reaktion des Carbens 118 mit Methanol hervorgeht. Daneben wurden geringe Mengen an Acetophenon 122 und 1-Phenyläthanol 127 nachgewiesen. Das besonders interessierende Styrol entstand nur mit 0,2%. Auch durch Veränderungen der Photolysebedingungen (kürzere Belichtungszeiten, Duran anstelle Quarz) konnte die Ausbeute an Styrol nicht gesteigert werden. Bei der Bestrahlung von 121 in einer Duran-Apparatur wurde keine Umsetzung festgestellt.

Die Ausbeute an 119 war für eine erfolgversprechende Untersuchung der Carbenprotonierung zu gering.

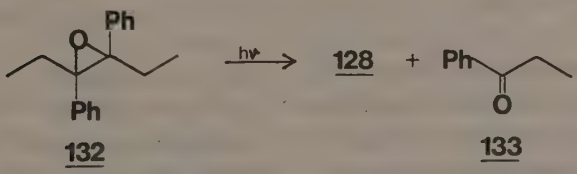
3.8. Reaktionen des Phenyläthylcarbens 128 in Methanol

Das Phenyläthylcarben 128 sollte nach dem oben diskutierten Mechanismus cis- und trans-1-Phenylpropen 129 und 130 ergeben:



Zur Unterscheidung, ob 129 und 130 durch Insertion oder durch Carbenprotonierung über 131 entstanden sind, sollte analog zu 3.7. Deuteromethanol als Lösungsmittel und Protonendonator verwendet werden.

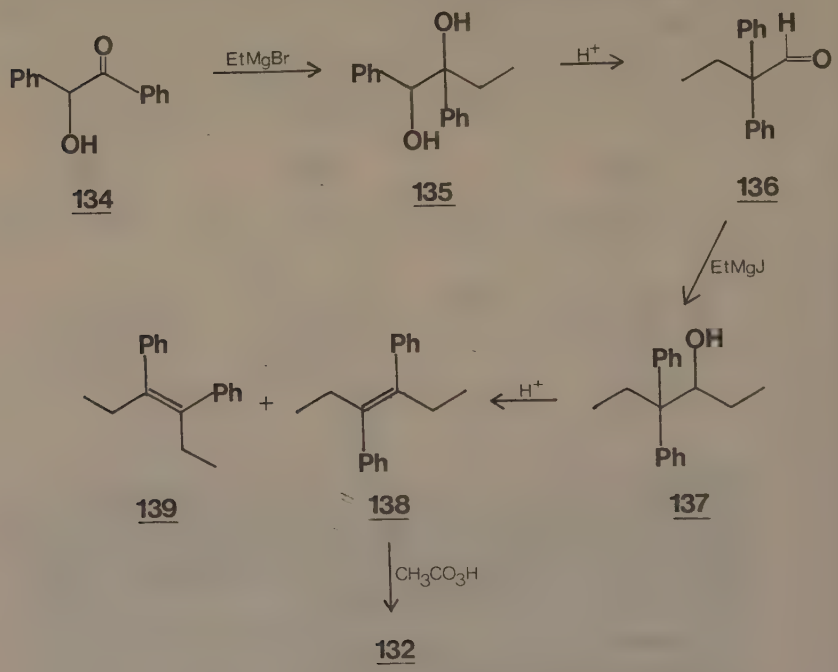
Das Phenyläthylcarben wurde durch Photolyse von trans-Diäthylstilbenoxid 132 erzeugt:



Als zweites Reaktionsprodukt entstand Propiophenon 133.

3.8.1. Darstellung von trans-Diäthylstilbenoxid 132

132 wurde auf folgendem Syntheseweg dargestellt:

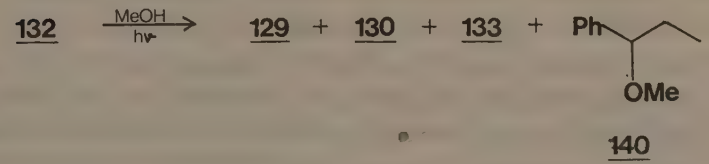


134 135 136 139 138 137 132

Durch Umsetzung von Benzoin 134 mit Äthylmagnesiumbromid erhielt man 1,2-Diphenylbutan-1,2-diol 135,[40] das mit verdünnter Schwefelsäure im Sinne einer Pinakolon-Umlagerung zu 2,2-Diphenylbutanol 136 abreagierte.[40] Der Aldehyd 136 wurde wieder mit Äthylgrignard umgesetzt, wobei 3,3-Diphenylhexanol-4 137 gebildet wurde.[41] Bei der Dehydratisierung von 137 in Eisessig und Schwefelsäure erhielt man unter Phenylverschiebung trans- und cis-Diäthylstilben 138 und 139.[41] Die beiden Isomeren wurden mit Hilfe von HPLC isoliert. Aus reinem 138 wurde durch Oxydation mit Peressigsäure trans-Diäthylstilbenoxid 132 generiert.

3.8.2. Photolysen von 132 in Methanol

Die Photolysen von 132 wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die von 121. Dabei wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:



140

Neben den beiden Olefinen 129 und 130 waren dies 1-Methoxy-1-phenylpropan 140 und Propiophenon 133.
Tabelle 26 enthält die Absolutausbeuten dieser 4 Verbindungen (bezogen auf n-Decan als Standard), die man bei der Photolyse einer 0,07m Lösung von 132 in Methanol nach bestimmten Zeitintervallen erhielt:

Tabelle 26

Bel.-Zeit	129	130	140	133	Summe
5 min	2,6	2,1	9,8	20,3	34,8
10 min	2,2	1,6	14,3	31,5	49,6
15 min	1,6	1,4	19,7	37,4	60,1
20 min	2,0	1,3	25,2	36,9	65,4
30 min	0,6	0,4	28,9	18,5	48,4
60 min	0	0	24,1	0,9	25,0

Alle 4 Verbindungen waren unter den Photolysebedingungen nicht stabil. Besonders deutlich wird dies an den beiden Olefinen 129 und 130, die beide bei 5 min Belichtungszeit ihre maximale Ausbeute hatten und mit steigender Bestrahlungszeit ständig abnahmen. Zur weiteren Bestätigung wurde eine Probe des trans-Isomeren 130 (die 0,7% 129 enthielt) in Methanol bestrahlt. Bestimmt wurde die noch vorhandene Menge gegen n-Decan als Standard.

Tabelle 27

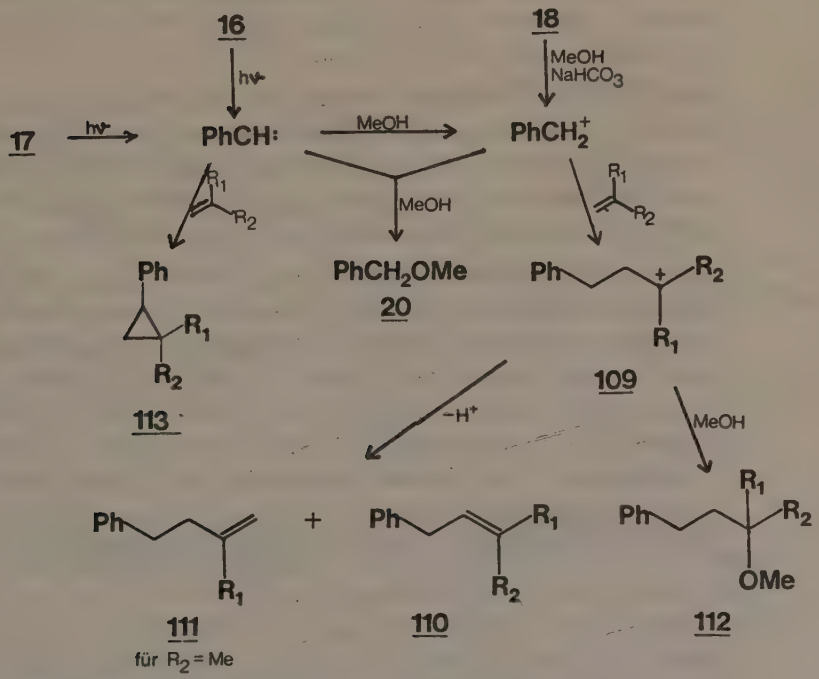
Bel.-Zeit	129	130	140
5 min	4,5	68,3	0
10 min	8,9	42,3	0
20 min	7,3	8,8	0,1
30 min	6,2	7,0	0,4
60 min	3,3	3,0	0,8

Zwei Effekte traten hier auf: Zum einen wurden die Olefine sehr schnell photolytisch umgesetzt und zum anderen fand eine Isomerisierung statt, wobei der relative Anteil des cis-Isomeren so lange zunahm, bis etwa ein 1:1-Verhältnis erreicht war. Zugleich wurde in geringer Menge der Methylether 140 gebildet. Bei einer Photolyse von 132 in Deuteromethanol ließe sich also nicht mit Sicherheit sagen, ob Deuterium in die Olefine durch Carbenprotonierung oder im Zuge der Photoisomerisierung eingebaut würde. Durch weniger energiereiche Bestrahlung konnte das Epoxid 132 nicht gespalten werden.

Deshalb wurde die weitere Untersuchung der Protonierung des Phenyläthylcarbens an dieser Stelle abgebrochen.

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit gelang es, die Protonierung des Phenylcarbens durch Methanol nachzuweisen, indem das Benzylkation durch elektrophile Addition an geeignete Olefine abgefangen wurde. Als Carbenvorstufen dienten Phenyldiazomethan 16 und trans-Stilbenoxid 17, um sicherzustellen, daß die Diazoverbindung nicht ebenfalls protoniert wurde. Zum Vergleich erzeugte man das Benzylkation durch Desaminierung von Benzylnitrosoharnstoff 18 im gleichen Lösungsmittelgemisch.



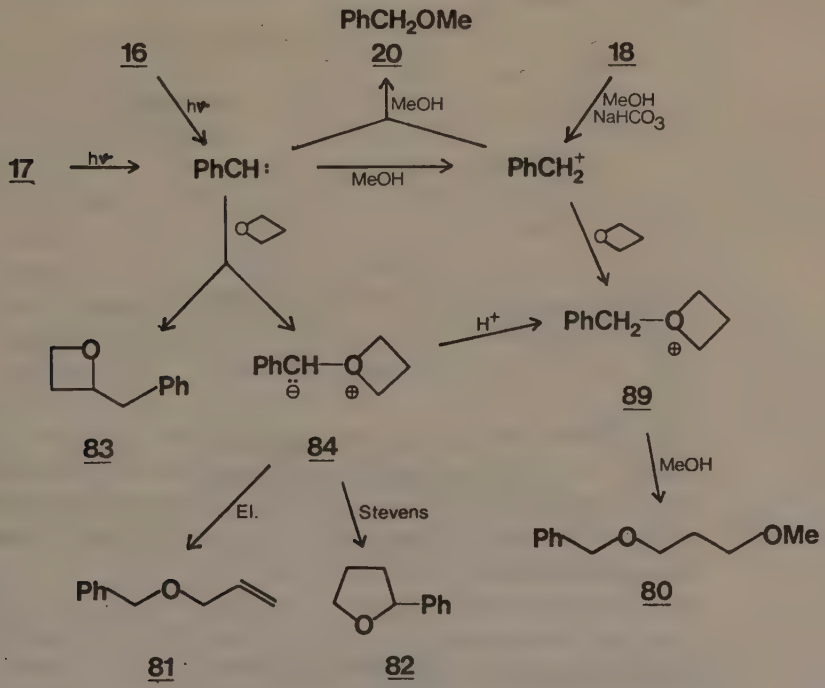
Als Olefine wurden Vinylmethylether (R_1=H,R_2=OMe), Isopropenylmethylether (R_2=Me,R_1=OMe), Isobutylen (R_1=R_2=Me) und Allyltrimethylsilan (R_1=H,R_2=CH_2SiMe_3) verwendet.

Das Phenylcarben reagierte mit dem jeweiligen Olefin fast ausschließlich unter Addition an die Doppelbindung zum Cyclopropan 113, lediglich bei Isobutylen wurden 2% C-H-Einschiebung zu 111 gefunden. Bei der energiereicheren Bestrahlung von 17 wurde 113 photolytisch gespalten, wobei sich 110 und 111, aber kein 112 bildete. Das Carben hat zwei Möglichkeiten, mit Methanol zu 20 zu reagieren: entweder die Insertion in die O-H-Bindung des Alkohols (eventuell über eine Ylid-Zwischenstufe) oder aber die Protonierung zum Benzylkation und dessen anschließende Addition an Methanol. Das Benzylkation kann sich mit dem Olefin zur Zwischenstufe 109 umsetzen, die unter Eliminierung die beiden Olefine 110 und 111 oder bei Addition an Methanol den Ether 112 ergibt.

Der Anteil der Kationenprodukte war um so größer, je besser die Zwischenstufe 109 durch R_1 und R_2 stabilisiert wird, so fand man bei Isopropenylmethylether die größte relative Ausbeute an 110 bis 112, während bei Allyltrimethylsilan keine Kationenprodukte gefunden wurden.

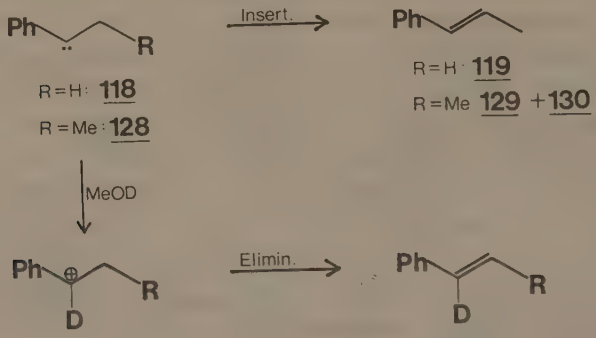
Da die Verhältnisse 20/(110+111+112) bzw. 20/112 bei den Desaminierungen und den Photolysen bei gleicher Zusammensetzung von Methanol und Olefin ungefähr gleich waren, kann man schließen, daß 20 fast ausschließlich durch die kationische Reaktion gebildet wird und daß keine Protonierung der Diazoverbindung stattgefunden hat. Die Geschwindigkeit der Carbenprotonierung ist je nach verwendetem Olefin um einen Faktor von ca. 1,5 bis 1,9 langsamer als die Addition des Carbens an die Doppelbindung.

Bei Verwendung von Oxetan als Abfangreagenz wird die Auswertung dadurch erschwert, daß 89 als Zwischenprodukt der Etherspaltung zu 80 auch durch Protonierung des Ylids 84 entstehen kann.



Bei der Umsetzung des nicht nukleophilen Äthoxycarbonylcarbens 90 in Methanol/Oxetan erhielt man auf diesem Weg eine dem Diether 80 entsprechende Verbindung. Durch Vergleich von Insertions- und Ylidprodukten konnte man abschätzen, daß der größere Teil von 80 durch die Reaktion des Benzylkations entsteht, ein genauer Zahlenwert war aber nicht bestimmbar.

Die Reaktionen des Methylphenylcarbens 118 bzw. des Äthylphenylcarbens 128 in Deuteromethanol MeOD sollten zur Unterscheidung der durch intramolekulare Insertion oder Eliminierung des Kations entstandenen Alkene 119 bzw. 129 und 130 dienen.



Falls ein Einbau von Deuterium in 119 bzw. 129 und 130 stattgefunden hätte, wäre dies ein Beweis für die Carbenprotonierung. Die Carbene 118 und 128 wurden durch Bestrahlung von trans-Dimethylstilbenoxid 121 bzw. trans-Diäthylstilbenoxid 132 generiert.
Die Untersuchungen scheiterten daran, daß 119 nur zu 0,2% gebildet wurde, bzw. daß 129 und 130 unter den Photolysebedingungen sehr instabil waren.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

5. Geräte und Betriebsbedingungen

5.1. Gaschromatographie (GC)

5.1.1. Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte:	Perkin-Elmer F-20 und F-22
Trägergas:	Stickstoff, Eingangsdruck 0,5 - 2,0 bar
Durchfluß:	ca. 1 ml/min
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Säulentemp.:	angegeben bei den jeweiligen Analysen
Injektortemp.:	20 - 60°C über der Säulentemperatur
Säulen:	Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0,20 - 0,38 mm
	Marlophen: 25 m, 30 m, 157 m
	Marlophen + KOH: 101 m
	Carbowax: 84 m
	Carbowax + KOH: 42 m
	PPG: 80 m
	OV 101: 35 m, 38 m

Auswertung der Chromatogramme:
Die Identifizierung der auftretenden Produkte erfolgte durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben und/oder nach präparativer Abtrennung durch Spektren.
Die Retentionszeiten sind in Sekunden angegeben, gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum.
Die relativen Produktausbeuten wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks im Gaschromatogramm bestimmt.
Zur Ermittlung der Peakflächen wurden die folgenden elektronischen Integratoren benutzt:

Hewlett-Packard HP 3370/1 B
Perkin-Elmer Minigrator M-2
Dialog 308 Computing Integrator

Absolutausbeuten wurden ermittelt durch Vergleich der Peakflächen mit der Fläche eines in genau bekannter Menge der zu analysierenden Lösung zugesetzten inneren Standards.

5.1.2. Präparative Gaschromatographie (PGC)

Geräte:	Varian Aerograph 90-P und 920
Trägergas:	Helium oder Stickstoff
Durchfluß:	100 - 160 ml/min
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Säulentemp.:	angegeben bei den Trennungen
Injektortemp.:	20 - 40°C über der Säulentemperatur
Detektortemp.:	20 - 40°C über der Säulentemperatur
Säulen:	gepackte Glassäulen
	Marlophen: 1,5 m; 2 m; 3 m
	Marlophen + KOH: 2 m
	Carbowax: 1,5 m; 2 m; 2,5 m; 4 m
	Carbowax + KOH: 1,5 m; 2 m; 2,5 m; 4 m
	DC 200: 2 m
	OV 101: 4 m

Die Retentionszeiten sind in Minuten angegeben, gemessen von der Einspritzung bis zum Peakmaximum.

5.2. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpe: LDC Laboratory Data Control (Milton Roy)
Constametric I und II
Detektor: Differentialrefraktometer Waters R 401

5.3. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin-Elmer 257 Gitterspektrophotometer
Bereich: 625 - 4000 cm^{-1}

Die Substanzen wurden entweder in Lösung (mit CCl_4 als Lösungsmittel) oder als Film zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßling vermessen.

5.4. ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Geräte: Varian T-60 und Varian A-60 D (60 MHz)
Bruker WM-80 (80 MHz)
Bruker WM-250 (250 MHz)

Die verwendeten Lösungsmittel sind bei den einzelnen Spektren angegeben. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in δ-Werten.
Für die Form der Signale wurden folgende Abkürzungen gewählt:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
k	komplexes Signal von mehreren sich überlagernden Protonen
br.s	breites Singulett

5.5. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden in einer Schmelzpunktapparatur der Firma Büchi (nach Dr. Tottoli) bestimmt. Sie sind unkorrigiert.

5.6. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz in Kronach durchgeführt.

5.7. Photolysen

Die Photolysen wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner der Quarzlampengesellschaft Hanau oder in einem Rayonet Photochemical Reactor RPR 100 der Firma Southern New England Ultraviolett Company mit den zugehörigen Lampensätzen dieser Firma durchgeführt.

6. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.

6.1. Darstellung von Benzylnitrosoharnstoff 18

6.1.1. Benzylharnstoff 19 [17a]

Zu einer Lösung von 70,9 g (0,69 mol) Nitrosomethylharnstoff in 1,3 l Wasser wurden 73,6 g (0,69 mol) Benzylamin gegeben. Nach 15 min Reaktionszeit hörte die Gasentwicklung auf, man engte am Rotavapor ein und kristallisierte aus Wasser um.
Ausbeute: 62 g 19 (0,41 mol; 60% d.Th.)
Smp.: 142 - 143°C (Lit.: 147 - 147,5°C) [17a]

6.1.2. Benzylnitrosoharnstoff 18 [17b]

Zu einer Lösung von 23,2 g 19 (0,155 mol) in 180 ml 50%iger Essigsäure gab man 10,7 g Natriumnitrit (0,155 mol). Unter Eiskühlung wurden 3,5 ml H_2SO_4 in 35 ml Wasser zugetropft. Nach 2 h Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 12,3 g 18 als gelblicher Feststoff (69 mmol; 45% d.Th.)
Smp.: 100°C (Lit.: 101°C) [17c]

IR (KBr-Preßling): 3370/3310/3230/3080/3055/3010/2980/2935/1725/1595/1480/1450/1415/1395/1350/1325/1310/1290/1205/1180/1110/1060/1025/1000/930/885/875/775/725/690/680

6.2. Durchführung der Desaminierungen von 18 in Methanol/Vinylmethylether

In eine 250 ml Glasdruckbirne gab man unter Kühlung mit einem Aceton/Eis-Kühlbad Methanol und Vinylmethylether, deren Volumina folgendermaßen abgemessen wurden: die beiden Lösungsmittelkomponenten wurden auf 0°C gekühlt,

mit einer vorgekühlten Pipette den Vorratsgefäßen entnommen und in die Druckbirne einpipettiert. Außerdem gab man Natriumhydrogencarbonat als Base und zuletzt den Nitrosoharnstoff 18 hinzu. Nach dem Verschließen des Druckgefässes ließ man auf Raumtemperatur aufwärmen und rührte die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Magnetrührers 2 - 6 Tage.
Nach dem Öffnen der Druckbirne ließ man den Vinylmethylether abdampfen. Anschließend gab man einige ml Wasser hinzu, extrahierte mit 2 ml Ether, trocknete die Etherlösung über Natriumsulfat und führte hiermit die gaschromatographischen Untersuchungen durch. Dabei wurden folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
20	234	384
21	305	360
22	444	504
23	460	511
24	598	548
25	613	763
26	537	712
27	867	427
28	942	1239
29	727	609
30	1175	870

a) Säule: 25 m Marlophen, 120°C
b) Säule: 38 m OV 101, 100°C

Mit Hilfe der Dichten der beiden Flüssigkeiten bei 0°C (Methanol 0,810 g/ml [82a]; Vinylmethylether 0,773 g/ml [82b]) wurden die Volumenverhältnisse in die Molenbrüche X_{MeOH} umgerechnet. So erhält man z.B. für ein Volumenverhältnis von 1 ein Massenverhältnis ($m_{MeOH}/m_{Olef.}$) von 1,03. Daraus errechnet sich das Molverhältnis ($n_{MeOH}/n_{Olef.}$) zu 1,87 und der Lösungsmittelmolenbruch ($n_{MeOH}/(n_{MeOH} + n_{Olef.}) = X_{MeCH}$) zu 0,69.

Bei den Desaminierungen und Photolysen in 3.1. wurden Lösungsmittelgemische mit folgenden Volumenverhältnissen von Methanol zu Vinylmethylether verwendet:

$V_{MeOH}/V_{Olef.}$	X_{MeOH}
0,20	0,28
0,30	0,36
0,33	0,39
0,40	0,43
0,50	0,49
0,60	0,53
0,75	0,59
0,80	0,60
1,00	0,66
4,00	0,88

6.3. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.1.2.

6.3.1. Benzylmethylether 20 (42)

Zu einer Lösung von 1,1 g Natrium (47 mmol) in 100 ml Methanol gab man 5,1 g Benzylchlorid (47 mmol) und ließ die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß kochen. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man, extrahierte mit Ether und trocknete mit Natriumsulfat. Anschließend wurde das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 3,9 g 20 (32 mmol; 68% d.Th.) (43)
Sdp.: 35 - 40°C / 10 Torr (Lit.: 59 - 60°C / 12 Torr)

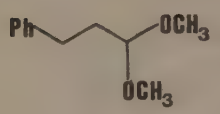
IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2980/2915/2875/2810/1495/1450/1380/1365/1205/1195/1100/1030/1000/965/925/900/695

6.3.2. Hydrozimtaldehyddimethylacetal 28 (44)

5 g Hydrozimtaldehyd 29 (37 mmol) und 5 ml 1%ige methanolische HCl wurden 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 20 h bei 90°C erhitzt. Man goß die Reaktionsmischung in eine Kaliumcarbonat-Lösung, extrahierte mit Ether und fraktionierte den eingeengten Extrakt im Vakuum.

Ausbeute: 4,9 g 28 (27 mmol; 72% d.Th.)
Sdp.: 102°C / 10 Torr (Lit.: 114°C / 15 Torr) (44)
IR (CCl_4) : 3080/3060/3015/2980/2930/2825/1600/1495/1450/1385/1360/1250/1215/1190/1170/1155/1120/1050/1030/990/960/920/905/880/850/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,75	2H	m	$-CH_2-CO$
2,55	2H	m	$Ph-C\underline{H}_2-$
3,15	6H	s	$-OCH_3$
4,15	1H	t; J=5,5Hz	$-C\underline{H}(OMe)_2$
6,95	5H	br.s	Ph-

6.3.3. Cis- und trans-3-Phenyl-1-methoxypropen 26 und 25

3,9 g Acetal 28 (20 mmol) wurden mit 100 mg 89%iger Phosphorsäure und 100 mg Pyridin 3 h bei 175°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in eine Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttet, mit Ether extrahiert, das Extrakt eingeengt und kurzwegdestilliert. Die gaschromatographische Analyse ergab folgende Produktverteilung:

AGC (25 m Marlophen, 120°C)

t_R(sec)	Produkt	
538	26	16,5%
614	25	20,6%
722	29	9,4%
946	28	46,6%
	Rest	6,9%

Die Reindarstellung der beiden Enolether erfolgte mit präparativer Gaschromatographie:

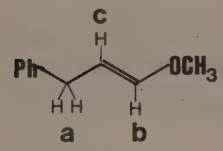
PGC (2 m Marlophen + KOH, 170°C)

t_R(min)	Produkt
43	26
50	25

Trans-3-Phenyl-1-methoxypropen 25

IR (CCl_4): 3080/3055/3020/2995/2925/2895/2825/1650/1600/1580/1490/1460/1450/1440/1385/1350/1300/1260/1210/1140/1110/1030/955/935/725/695

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,17	2H	d; J_{ac}=7Hz	a
3,4	3H	s	$-OCH_3$
4,75	1H	dt; J_{cb}=13Hz, J_{ca}=7Hz	c
6,3	1H	d; J_{bc}=13Hz	b
7,12	5H	br.s	Ph-

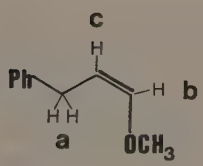
Analyse: $C_{10}H_{12}O$ (148,2)

	%C	%H
berechnet	81,04	8,16
gefunden	81,03	8,09

Cis-3-Phenyl-1-methoxypropen 26

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2995/2930/2900/2850/2815/1660/1595/1490/1445/1385/1260/1110/1075/1030/935/725/695

NMR ($CCl_4/CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,43	2H	dd; J_{ab}=1,5Hz, J_{ac}=7,5Hz	a
3,67	3H	s	$-OCH_3$
4,58	1H	dt; J_{cb}=6,5Hz, J_{ca}=7,5Hz	c
6,01	1H	dt; J_{ba}=1,5Hz, J_{bc}=6,5Hz	b
7,24	5H	br.s	Ph-

Analyse: $C_{10}H_{12}O$ (148,2)	%C	%H
berechnet	81,04	8,16
gefunden	80,95	8,10

6.3.4. Benzylmethylcarbonat 30 (45)

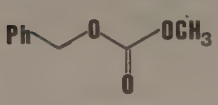
Zu 5,4 g Benzylalkohol 27 (50 mmol) und 3,95 g Pyridin (50 mmol) wurden langsam 4,7 g Chlorameisensäuremethylester (50 mmol) gegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit eisgekühlter, verdünnter HCl geschüttelt, mit Ether extrahiert, getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und fraktioniert.
Sdp.: 112 - 125°C / 20 Torr

Das Destillat bestand zu 30% aus dem Carbonat 30 und zu 70% aus Benzylalkohol. Zur Reindarstellung wurde das Destillat einer PGC-Trennung unterzogen:
PGC (2 m DC 200, 140°C)

t_R(min)	Produkt
8	27
16	30

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2995/2950/2850/1745/1495/1440/1380/1265/950/915/895/725/695

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,65	3H	s	$-OCH_3$
5,00	2H	s	$Ph-CH_2-$
7,20	5H	s	Ph-

6.4. Desaminierung von n-Butylnitrosoharnstoff 31 in Methanol/Vinylmethylether

6.4.1. Durchführung der Desaminierungen

31 wurde unter ähnlichen Bedingungen desaminiert wie 18 (vergleiche 6.2.).
Bei der gaschromatographischen Analyse wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R(sec)
32	1134
33	1097
34	2194
35	2223
36	3492
37	4038

Säule: 157 m Marlophen, 80°C

6.4.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.1.3.

6.4.2.1. Darstellung von n-Butylharnstoff 31a

Die Darstellung von 31a erfolgte analog zu der von Benzylharnstoff 19. [17a]
Ansatz: 8,7 g n-Butylamin (120 mmol)
Ausbeute: 9,25 g 31a (80 mmol; 67% d.Th.)

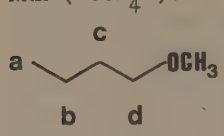
6.4.2.2. Darstellung von n-Butylnitrosoharnstoff 31

Die Nitrosierung erfolgte ebenfalls analog der des Benzylnitrosoharnstoffs 18. [17b]
Umkristallisiert wurde aus Essigester.
Ansatz: 9,25 g 31a (80 mmol)
Ausbeute: 2,35 g 31 (16 mmol; 20% d.Th.)
Smp.: 82 - 83°C (Lit.: 85°C) [17c]

6.4.2.3. Darstellung von n-Butylmethylether 32

Die Darstellung von 32 erfolgte durch Umsetzung von Natriumbutylat mit Methyljodid nach einer Vorschrift von Clark. (46)

Sdp.: 68 - 70°C (Lit.: 71°C) (46)



NMR (CCl_4):	δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
	0,8-1,6	7H	k	a, b, c
	3,32	3H	s	$-OCH_3$
	3,40	2H	t; J_{dc}=6Hz	d

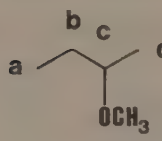
6.4.2.4. Darstellung von 2-Butylmethylether 33

Die Darstellung von 33 erfolgte durch die Reaktion von Natrium-2-butylat mit Methyljodid nach einer Vorschrift von Tarbell und Paulson. (47)

Ansatz: 0,6 g Natrium (26 mmol)

Ausbeute: 1,3 g 33 (15 mmol; 58% d.Th.)

Sdp.: 55°C (Lit.: 59 - 60°C) (47)

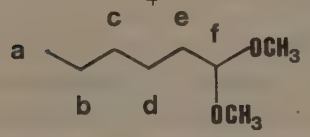


NMR (CCl_4):	δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
	0,95	3H	t; J_{ab}=6Hz	a
	1,15	3H	d; J_{dc}=6Hz	d
	1,3-1,7	2H	m	b
	3,1-3,4	1H	m	c
	3,3	3H	s	$-OCH_3$

6.4.2.5. Darstellung von Hexanaldimethylacetal 36

5 g Hexanal (50 mmol) wurden mit 10 ml Methanol, 10 ml Orthoameisensäuremethylester und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden einige ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzugegeben. Man extrahierte mit Ether, trocknete die Ether-Extrakte, destillierte das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rückstand im Vakuum.

Ausbeute: 5,2 g 36 (36 mmol; 72% d.Th.) (48)
Sdp.: 62 - 66°C / 20 Torr (Lit.: 53°C / 12 Torr)

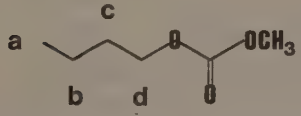


NMR (CCl_4):	δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
	0,8-1,6	11H	k	a - e
	3,23	6H	s	$-OCH_3$
	4,15	1H	t; J_{fe}=5Hz	f

6.4.2.6. n-Butylmethylcarbonat 37

37 wurde analog Benzylmethylcarbonat 30 dargestellt (siehe 6.3.4.).
Ansatz: 3,7 g n-Butanol (50 mmol)
Ausbeute: 3,2 g 37 (24 mmol; 48% d.Th.)
Sdp.: 70°C / 40 Torr (Lit.: 150°C / 748 Torr) (49)

IR (CCl_4): 2955/2935/2870/1740/1440/1390/1340/1330/ 1265/1115/1050/1015/990/960/940



NMR (CCl_4):	δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
	0,8-1,6	7H	k	a - c
	3,70	3H	s	$-OCH_3$
	4,06	2H	t; J_{dc}=6Hz	d

6.5. Desaminierungen von 18 in Methanol/Acetaldehyd

6.5.1. Durchführung der Desaminierungen

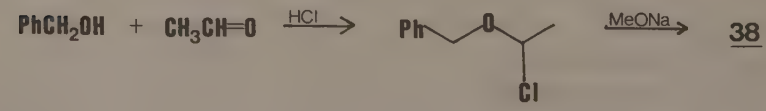
Die Desaminierungen wurden analog denen von 18 in Methanol/Vinylmethylether durchgeführt (siehe 6.2.). Die Abmessung der Volumina von Methanol und Acetaldehyd nahm man bei Raumtemperatur vor. Zur Berechnung des X_{MeOH}-Wertes wurden folgende Dichten berücksichtigt: 0,791 g/ml für Methanol [82a] und 0,783 g/ml für Acetaldehyd [82c] (jeweils bei 20°C).

Bei der gaschromatographischen Analyse wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R(sec)	
20	383	
23	765	
24	997	Säule: 30 m Marlophen, 120°C
27	1442	
38	940	

6.5.2. Darstellung von 1-Methoxyäthylbenzyläther 38

Ausgangspunkt für die Synthese von 38 war die Kondensation von Benzylalkohol 27 mit Acetaldehyd und gasförmiger HCl zu 1-Chloräthylbenzylether 144. Durch Umsetzung mit Methanolat erhielt man das gesuchte Produkt 38.



144

6.5.2.1. 1-Chloräthylbenzylether 144

In eine Mischung von 7 g Benzylalkohol (65 mmol) und 3,1 g Acetaldehyd (70 mmol) wurde unter Kühlung mit einem Aceton/Eis-Bad 1,5 h lang gasförmige HCl eingeleitet, die vorher mit H_2SO_4 getrocknet wurde. Anschliessend ließ man noch 0,5 h lang getrocknete Luft hindurchblasen. Das Rohprodukt wurde nicht weiter gereinigt, da es sich besonders gegen Feuchtigkeit und Erwärmung als sehr instabil erwies.
Ausbeute: 6,6 g Rohprodukt; 4,95 g 144
(29 mmol; 45% d.Th.)

Das NMR-Spektrum und ein analytisches Gaschromatogramm zeigten, daß die Reaktionsmischung nur etwa 75% 144 enthielt.

6.5.2.2. 1-Methoxyäthylbenzyläther 38

Zu einer Lösung von 2,5 g Natrium (109 mmol) in 30 ml Methanol ließ man innerhalb von 5 min 6,6 g des Rohprodukts von 144 (enthielt 29 mmol 144) zutropfen und 1,5 h bei 60°C rühren. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet und einrotiert. Die gaschromatographische Analyse ergab folgende Produktverteilung:

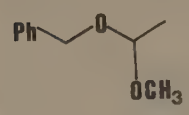
AGC (30 m Marlophen, 130°C)

t_R(sec)	Produkt	
937	38	65%
1405	27	23%
	Rest	12%

Die Reindarstellung von 38 erfolgte mit Hilfe von präparativer Gaschromatographie:
PGC (1,5 m Carbowax + KOH, 140°C) t_R = 15 min

IR (CCl_4): 3085/3060/3025/2985/2930/2900/2830/1495/1450/1390/1340/1255/1205/1130/1090/1045/1025/990/890/865/695

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,21	3H	d; J=5,5Hz	$-CH_3$
3,19	3H	s	$-OCH_3$
4,44	1H	s	$Ph-CH_2-$
4,46	1H	s	
4,63	1H	q; J=5,5Hz	CH
7,20	5H	br.s	Ph-

Analyse: $C_{10}H_{14}O_2$ (166,2 g/mol)

	%C	%H
berechnet	72,26	8,49
gefunden	72,13	8,41

6.6. Darstellung von Phenyldiazomethan 16

6.6.1. Benzaldehydtosylhydrazon 46

Die Darstellung von 46 erfolgte nach einer Vorschrift von Closs und Moss [14a] durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Tosylhydrazin.

Ansatz: 2,85 g Benzaldehyd 21 (27 mmol)
Ausbeute: 6,5 g 46 (24 mmol; 88% d.Th.)
Smp.: 127 - 128°C (Lit.: 127 - 128°C) [50]
IR (KBr-Preßling): 3220/3080/3060/3030/2980/2915/2860/1615/1600/1575/1495/1450/1440/1370/1330/1315/1310/1295/1230/1190/1175/1160/1095/1080/1045/1025/960/840/820/755/705/690/670/650

6.6.2. Phenyldiazomethan 16

Die Darstellung von 16 erfolgte nach einer Vorschrift von Closs und Moss [14a] durch basische Spaltung von 46 mit Methanolat.

Ansatz: 3,2 g 46 (12 mmol)

16 wurde in der Pentan-Lösung im Dunkeln bei -30°C aufbewahrt und war unter diesen Bedingungen mehrere Wochen haltbar. Erst unmittelbar vor Gebrauch wurde eine

entsprechende Menge der Lösung entnommen und unter Wasserstrahlvakuum und Eiskühlung einrotiert.

IR (Film): 3080/3060/3020/2955/1595/1575/1495/1450/1380/1330/1300/1205/1180/800/750/690/640

6.7. Durchführung der Photolysen von 16 in Methanol/Vinylmethylether

Die Photolyseapparatur bestand aus einem Hg-Hochdruckbrenner (siehe 5.7.), der in einen kühlbaren Lampenschacht aus Quarz gesteckt wurde. Das Photolysegefäß, ein Ringgefäß aus Duran mit einem Fassungsvermögen von ca. 20 ml, wurde mit der zu bestrahlenden Lösung gefüllt und von außen über den Lampenschacht geschoben. Anschließend hängte man die Apparatur in einen Thermostaten, der mit Eiswasser gefüllt war und der auch die Lampe kühlte. Nach beendeter Photolyse nahm man das Ringgefäß ab, ließ den Vinylmethylether abdampfen und führte mit dieser Lösung eine gaschromatographische Analyse durch, wobei folgende Retentionszeiten bestimmt wurden:

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
20	235	388
21	306	357
22	434	539
24	599	595
25	614	879
26	540	805
27	867	444
28	942	1525
47	540	810
48	550	810
49	1355	1384
50	1564	1431

a) Säule: 25 m Marlophen, 120°C

b) Säule: 35 m OV 101, 105°C

6.8. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.2.

6.8.1. Cis- und trans-1-Phenyl-2-methoxycyclopropan 48 und 47

Die beiden Isomeren wurden nach einer Vorschrift von Shono und Matsumura [51] durch Umsetzung von Methoxymethylen mit Styrol dargestellt.

Ansatz: 3,87 g Dichlormethylmethylether (34 mmol)
Ausbeute: 3,6 g Rohprodukt, das 81% 47 und 48 enthielt (20 mmol; 58% d.Th.) (51)
Sdp.: 96 - 104°C / 22 Torr (Lit.: 97,5°C / 15 Torr)

Das Rohprodukt hatte folgende Zusammensetzung:
AGC (25 m Marlophen, 110°C)

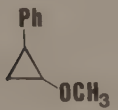
Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
Styrol	14%	205
47	24%	781
48	57%	795
Rest	5%	

Das Isomerenverhältnis cis/trans von 70:30 stimmt recht gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert überein (cis/trans = 63:37).[51]

Eine PGC-Trennung der beiden Isomeren gelang nicht.

Das NMR-Spektrum wurde von dem 70:30-Gemisch von 48 und 47 aufgenommen und zeigte ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. [51]

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,75-1,3	2H	k	$-CH_2-$
1,6-2,2	1H	k	-CH-Ph
2,9-3,6	1H	k	-CH-OMe
3,00	3H	s	$-OCH_3$ in 48
3,32	3H	s	$-OCH_3$ in 47
7,13	5H	br.s	Ph-

Die Integrale der beiden Singuletts bei 3,00 und 3,32 ppm zeigen ein Verhältnis von 2:1.

6.8.2. Cis- und trans-2-Phenyl-3-methoxyoxetan 50 und 49

Eine Lösung von 0,5 ml Benzaldehyd 21 in 5 ml Vinylmethylether wurde bei 0°C 1,5 h in der in 6.6. beschriebenen Photolyseapparatur belichtet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde kurzwegdestilliert und das Destillat gaschromatographisch untersucht.

AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
21	8%	286
49	29%	1246
50	52%	1446
Rest	11%	

Das Isomerenverhältnis cis/trans beträgt also 64:36.

Die Trennung von 49 und 50 erfolgte mit PGC.

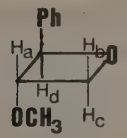
PGC (2 m Marlophen + KOH, 170°C)

Produkt	t_R(min)
49	47
50	54

Trans-2-Phenyl-3-methoxyoxetan 49

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2985/2930/2880/2830/1495/1455/1380/1235/1220/1190/1140/1035/1020/980/895/700/630

NMR ($CDCl_3$):

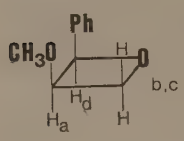


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,34	3H	s	$-OCH_3$
4,22	1H	q;Linien verbreit.	a
4,61	1H	t	
4,73	1H	t $J_{gem}=J_{vic}=6,5Hz$	b, c
5,58	1H	d; $J_{da}=5Hz$	d
7,3-7,5	5H	k	Ph-

Cis-2-Phenyl-3-methoxyoxetan 50

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2985/2940/2920/2895/2875/2825/1495/1470/1455/1445/1400/1370/1270/1245/1230/1210/1145/1130/1100/1075/1060/1035/1030/985/960/870/695

NMR ($CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
2,97	3H	s	$-OCH_3$
4,53-4,67	2H	k	a, b
4,93	1H	t; $J_{gem}=J_{ca}=5,8Hz$	c
5,84	1H	d; $J_{da}=5,2Hz$	d
7,3-7,6	5H	k	Ph-

Die Zuordnung der beiden Isomeren erfolgte auf Grund der chemischen Verschiebung der Methoxyprotonen und von H_b. Bei cis-50 sind die Methoxyprotonen wegen ihrer Nachbarschaft zur Phenylgruppe zu höherem Feld verschoben (von 3,34 ppm bei 49 nach 2,97 ppm). Die gleiche Verschiebung zeigt sich für H_b beim trans-Isomeren 49 (von ca. 4,55 ppm bei 50 nach 4,22 ppm). Hier liegt H_b der Phenylgruppe gegenüber.

Die Elementaranalyse wurde nur vom Gemisch der beiden Isomeren angefertigt.

Analyse: $C_{10}H_{12}O_2$ (164,2 g/mol)	%C	%H
berechnet	73,15	7,37
gefunden	73,07	7,29

6.9. Durchführung der Photolysen von 17 in Methanol/Vinylmethylether

Als Photolysegefäß diente ein Quarzrohr, das an einer Seite zugeschmolzen war und an der anderen Seite einen Schliff enthielt. Hier konnte ein Kühlfinger hineingesteckt werden. Als Kühlflüssigkeit diente Methanol, das mit Hilfe eines Kryostaten auf -20°C herabgekühlt wurde. Nach Einfüllen der zu photolysierenden Lösung und dem Einschalten der Kühlung wurde das Quarzrohr in

einen Rayonet-Photoreaktor gehängt und die Lampen eingeschaltet. Nach beendeter Photolyse ließ man die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufwärmen, wobei der Methylvinylether abdampfte. Schließlich wurde die Lösung einer gaschromatographischen Analyse unterzogen, wobei für die Produkte folgende Retentionszeiten bestimmt wurden (die anderen schon aus den Desaminierungen und Photolysen bekannten Verbindungen sind hier nicht berücksichtigt):

Produkt	t_R(sec)
20	211
28	768
51	510
52	524
53	2472

Säule: 25 m Marlophen, 120°C

6.10. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.1.3.

6.10.1. Cis- und trans-2-Methoxystyrol 52 und 51 [52]

Eine Mischung aus 5,7 g Phenylacetylen (56 mmol), 8,7 g KOH (155 mmol) und 5,2 g absolutem Methanol wurde 5 h bei 120 - 130°C gerührt. Nach dem Abkühlen goß man die Reaktionsmischung auf Eiswasser und extrahierte mit n-Pentan. Die Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, einrotiert und kurzwegdestilliert. Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:

AGC (25 m Marlophen, 120°C)

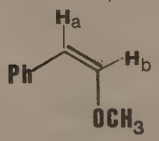
Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
Phenylacetylen	38%	187
51	2%	525
52	51%	550
Rest	9%	

Cis-2-Methoxystyrol 52

Die Reindarstellung von 52 gelang mit präparativer Gaschromatographie:
PGC (2,5 m Carbowax + KOH, 160°C) t_R = 36 min
Das abgetrennte Produkt enthielt 95,5% 52 und 3,1% 51.

IR (CCl_4): 3080/3055/3020/2930/2860/2820/1650/1600/1570/1495/1455/1445/1400/1335/1320/1300/1270/1205/1160/1150/1095/1075/1030/1000/985/915/695

NMR (CCl_4):

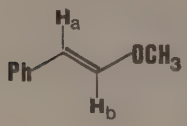


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,73	3H	s	$-OCH_3$
5,10	1H	d; J_{ab}=6,5Hz	a
5,95	1H	d; J_{ba}=6,5Hz	b
7,0-7,5	5H	k	Ph-

Trans-2-Methoxystyrol 51

Die Reindarstellung von 51 gelang nicht, da der Produktanteil von 51 nur sehr gering war und die Peaks der beiden Isomeren im Gaschromatogramm sehr eng zusammenlagen. Das trans-Isomere konnte lediglich auf etwa 33% angereichert werden (65% 52). Hiervon wurde ein NMR-Spektrum angefertigt, das nach Vergleich mit dem des reinen Isomeren 52 für 51 auf folgendes Spektrum schließen ließ:

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,61	3H	s	$-OCH_3$
5,66	1H	d; J_{ab}=13,5Hz	a
6,92	1H	d; J_{ba}=13,5Hz	b
7,0-7,5	5H	k	Ph-

6.10.2. 1-Phenyl-1-hydroxyacetaldehyddimethylacetal 53 (53)

53 wurde durch Belichtung von 0,1 ml cis-Enolether 52 in 10 ml Methanol im Rayonet-Photoreaktor bei einer Belichtungszeit von 66 h erzeugt.

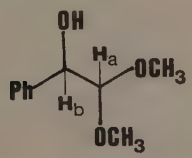
Das Photoprodukt hatte folgende Zusammensetzung:
AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
51	2%	536
52	59%	553
53	29%	2243
Rest	10%	

Die Reindarstellung von 53 erfolgte mit präparativer Gaschromatographie:
PGC (1,5 m Marlophen, 185°C) t_R = 60 min

IR (CCl_4): 3570/3085/3060/3030/2990/2930/2900/2830/ 1600/1495/1455/1360/1350/1320/1285/1230/1190/ 1130/1090/1060/1030/980/920/700

NMR ($CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
2,77	1H	br.s	-OH[a]
3,28	3H	s	$-OCH_3$
3,49	3H	s	$-OCH_3$
4,31	1H	d; J_{ab}=6,5Hz	a
4,64	1H	d; J_{ba}=6,5Hz	b[b]
7,37	5H	br.s	Ph-

a) Peak verschwindet nach Schütteln mit D_2O
b) Peaks des Dubletts werden schärfer nach Schütteln mit D_2O

Zur Überprüfung der Struktur sollte 53 auf anderem Wege dargestellt werden, nämlich durch Oxydation des Enolethers 52 mit Peressigsäure.

Zu einer Suspension aus 210 mg 52 (1,5 mmol; enthielt 10% 51), 8 ml Methanol und 2,4 g wasserfreiem Natriumacetat wurde unter Eiskühlung innerhalb von 0,5 h 0,7 g 40%ige Peressigsäure zugetropft. Man ließ noch weitere 0,5 h bei Raumtemperatur rühren und extrahierte anschließend mit Ether. Die Ether-Extrakte wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und einer gaschromatographischen Analyse unterzogen:

AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
51	12%	494
52	63%	510
53	23%	2429
Rest	2%	

7. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.

7.1. Durchführung der Photolysenvon 16 in Methanol/ Allyltrimethylsilan

Die Photolysen von 16 wurden analog denen in Vinylmethylether/Methanol durchgeführt (siehe 6.7.), allerdings bei Raumtemperatur.
Bei der gaschromatographischen Analyse der Produkte wurden folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R (sec)
20	213
21	267
22	362
55	534 und 564
56	1678
57	1794
58	208

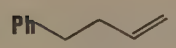
Säule: 25 m Marlophen, 120°C

7.2 Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.2.1.

7.2.1. 4-Phenylbuten 58

58 wurde nach einer Vorschrift von Hurd und Bollmann [54a] durch Umsetzung von Benzylmagnesiumbromid mit Allylchlorid dargestellt.
Ansatz: 3,6 g Allylchlorid (47 mmol)
Ausbeute: 1,5 g 58 (11 mmol; 24% d.Th.)
IR (CCl_4): 3080/3060/3020/3000/2980/2920/2850/1640/1605/1495/1455/1440/1415/1380/1335/1075/1030/995/915/725/700

NMR (CCl_4): [54b]



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
2,5-3,0	4H	k	Ph-CH_2- und -CH_2-CH=
5,0-5,3	2H	k	CH_2=
5,7-6,3	1H	m	-CH=
7,3	5H	br.s	Ph-

7.2.2. Cis- und trans-1-Trimethylsilylmethyl-2-phenyl-cyclopropan 55

Eine Lösung von 360 mg 16 in 10 ml Allyltrimethylsilan wurde 3 h bei Raumtemperatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner in einer Duranapparatur belichtet. Anschließend wurde die Lösung eingeengt und kurzwegdestilliert. Sie hatte folgende Zusammensetzung:

AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
21	6%	260
55a	29%	524
55b	29%	558
56	12%	1644
57	12%	1758

Die Reindarstellung der beiden Isomeren wurde mit präparativer Gaschromatographie vorgenommen:

PGC (2 m Carbowax + KOH, 150°C)

Produkt	t_R(min)
55a	23
55b	24

Eine Zuordnung der beiden Isomeren konnte auf Grund von IR- und NMR-Spektren nicht getroffen werden, deshalb werden sie im folgenden nur Produkt a) und b) genannt.

55a (enthält 15% 55b)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2990/2950/2895/2870/1600/1580/1495/1450/1415/1360/1260/1250/1190/1070/1040/1030/910/890/860/840/700

NMR (d^6-Aceton):

δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,0	9H	s	$-Si(CH_3)_3$
(-0,2)-0,2	2H	k	
0,35-0,8	2H	k	
0,9-1,25	2H	k	
7,1-7,25	5H	k	Ph-

7.2.3. Cis- und trans-3-Trimethylsilylmethyl-2-phenyloxetan 56 und 57

Eine Lösung von 0,5 ml Benzaldehyd in 5 ml Allyltrimethylsilan wurde 2 h bei Raumtemperatur in einem Durangefäß belichtet. Nach dem Einengen der Lösung wurde sie kurzwegdestilliert. Die gaschromatographische Analyse ergab:
AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
56	44%	1774
57	45%	1898
Rest	11%	

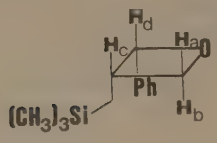
Die Reindarstellung der beiden Isomeren wurde mit präparativer Gaschromatographie vorgenommen:
PGC (2 m Carbowax + KOH, 180°C)

Produkt	t_R(min)
56	46
57	49

Cis-3-Trimethylsilylmethyl-2-phenyloxetan 56
(enthält 18% 57)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2950/2870/1605/1490/1480/1455/1415/1360/1315/1305/1290/1265/1250/1215/1190/1165/1140/1110/1075/990/860/840/700

NMR ($CDCl_3$):



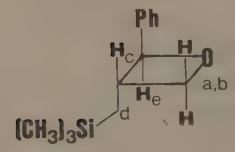
δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,0[a)]	9H	s	$-Si(CH_3)_3$
ca.0,4	2H	m	$-CH_2-Si$
3,25-3,75	1H	m	c
4,37	1H	t; J_{gem}=5,5Hz	a, b
5,01	1H	dd	
5,98	1H	d; J_{dc}=8,5Hz	d
7,42	5H	br.s	Ph-

a) Als Standard für die Bestimmung von δ wurde die Trimethylsilylgruppe gewählt.

Trans-3-Trimethylsilylmethyl-2-phenyloxetan 57

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2955/2865/1600/1490/1480/1455/1410/1365/1350/1300/1285/1265/1250/1195/1165/1140/1100/1075/950/895/860/840/700

NMR ($CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0[a)]	9H	s	$-Si(CH_3)_3$
1,09	2H	d; J_{dc}=7,9Hz	d
3,02	1H	sextett	c
4,38	1H	dd; J_{gem}=5,8Hz, J_{ac}=7,7Hz	a
4,70	1H	dd; J_{gem}=5,8Hz, J_{bc}=8,5Hz	b
5,31	1H	d; J_{ec}=6,8Hz	e
7,37	5H	br.s	Ph-

a) Als Bezugspunkt für δ wurde die Trimethylsilylgruppe gewählt.

Die Zuordnung der beiden Isomeren wurde auf Grund der chemischen Verschiebung von H_c und H_d vorgenommen. Steht H_c cis zur Phenylgruppe, so sollte es hochfeldverschoben werden, hier von ca. 3,5 nach 3,02 ppm. Also handelt es sich bei 57 um das trans-Isomere.

8. Synthesen und Umsetzungen zu 3.3.

8.1. Desaminierungen von 18 in Methanol/Isopropenylmethylether

8.1.1. Durchführung der Desaminierungen

Wegen des höheren Siedepunktes des Isopropenylmethylethers (45°C) konnte das Abmessen der Volumina der Lösungsmittelkomponenten und das Befüllen der Druckbirne bei Raumtemperatur vorgenommen werden. Ansonsten war die Durchführung der Desaminierungen analog denen in Methanol/Vinylmethylether (siehe 6.2.).

Bei der gaschromatographischen Analyse der Produkte wurden folgende Retentionszeiten gemessen:

Produkte	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
20	205	559
21	255	511
22	345	790
27	653	645
30	865	1549
59	415	
60	443	1535
61	575 + 599	1936
62	747	1443
63	919	3552

a) Säule: 25 m Marlophen, 120°C

b) Säule: 38 m OV 101, 100°C

Zur Berechnung der X_{MeOH}-Werte wurden folgende Dichten berücksichtigt: Methanol 0,791 g/ml [82a] und Isopropenylmethylether 0,763 g/ml [82d] (jeweils bei 20°C).

Bei den Desaminierungen und Photolysen in 3.3. wurden Lösungsmittelgemische mit folgenden Volumenverhältnissen von Methanol zu Olefin verwendet:

V_{MeOH}/V_{Olefin}	X_{MeOH}
0,20	0,32
0,40	0,48
0,60	0,58
0,67	0,61
0,80	0,65
1,00	0,70
1,20	0,74
2,00	0,82

8.1.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.3.1.

8.1.2.1. 3-Phenylbutanon-2 59

Die Darstellung von 59 erfolgte nach einer Vorschrift von Suter und Weston [38] durch Umsetzung von Phenylaceton mit Natriumisopropanolat und Methyljodid.
Ansatz: 10,7 g 24 (80 mmol)
Ausbeute: 5,6 g Rohprodukt
AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
59	54%	434
145 a)	37%	635
Rest	9%	

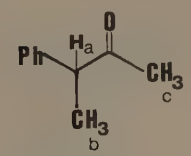
a) 145 : 1-Phenylisopropanol

Die Reindarstellung von 59 erfolgte gaschromatographisch.
PGC (2 m Carbowax, 170°C)

Produkt	t_R(min)
59	30
145	46

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2975/2930/2870/1715/1600/
1580/1490/1450/1420/1375/1355/1320/1250/1195/
1165/1070/1025/950/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,22	3H	d; J_{ba}=7Hz	b
1,84	3H	s	c
3,50	1H	q; J_{ab}=7Hz	a
7,05	5H	br.s	Ph-

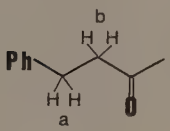
8.1.2.2. 1-Phenylbutanon-3 62

Die Darstellung von 62 erfolgte nach einer Vorschrift von Colonge und Pichat [55a] durch Friedel-Crafts-Acylierung von Butenon mit Benzol.

Ansatz: 6,6 g Butenon (94 mmol)
Ausbeute: 9,5 g 62 (64 mmol; 68% d.Th.) (55a)
Sdp.: 110 - 115°C / 15 Torr (Lit.: 112°C / 12 Torr)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/3000/2950/2920/1720/1605/
1585/1500/1450/1410/1355/1280/1220/1200/1180/
1160/1080/1030/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,99	3H	s	$\perp CH_3$
2,68	2H	t; J_{ab}=4Hz	a, b
2,72	2H		
7,05	5H	br.s	Ph-

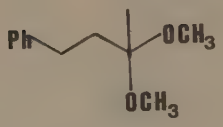
8.1.2.3. 1-Phenylbutanon-3-dimethylacetal 63 [55b]

Die Darstellung von 63 erfolgte analog der von Hydrozimtaldehyddimethylacetal 28 (siehe 6.3.2.).

Ansatz: 7,5 g 62 (51 mmol)
Ausbeute: 7,2 g 63 (37 mmol; 73% d.Th.)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2985/2950/2900/2825/1605/1585/1500/1455/1435/1380/1360/1330/1275/1255/1210/1175/1125/1100/1080/1055/960/935/905/860/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,2	3H	s	$-CH_3$
1,6-2,0	2H	k	$-CH_2-CO$
2,4-2,75	2H	k	$Ph-CH_2-$
3,05	6H	s	$-OCH_3$
7,05	5H	br.s	Ph-

8.1.2.4. 4-Phenyl-2-methoxybuten-1 60 und (Z)- und (E)-4-Phenyl-2-methoxybuten-2 61

Eine Mischung von 2 g Acetal 63 (10 mmol), 100 mg 85%igerPhosphorsäure und 100 mg Pyridin wurde 5 h bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen gab man 5 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzu, extrahierte mit Ether, trocknete über Magnesiumsulfat und rotierte den Ether ab. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert. (56)
Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:
AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
60	20%	617
	21%	802
61	3%	835
62	14%	1042
63	42%	1283

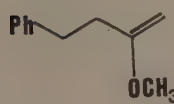
Die Reindarstellung der Enolether wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie vorgenommen:
PGC (2 m Carbowax + KOH, 160°C)

Produkt	t_R(min)
60	19
61	26

4-Phenyl-2-methoxybuten-1 60

IR (CCl_4): 3110/3080/3060/3020/3000/2850/2835/1655/1600/1495/1465/1455/1435/1350/1300/1280/1225/1200/1160/1150/1080/1060/1030/950/940/905/890/875/850/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
2,15-2,45	2H	m	Ph-CH_2-
2,6-2,9	2H	m	-CH_2-C=
3,45	3H	s	-OCH_3
3,75	2H	s	-OCH_3
7,05	5H	br.s	Ph-

Analyse: $C_{11}H_{14}O$ (162,2 g/mol)

	%C	%H
berechnet	81,44	8,70
gefunden	81,39	8,67

(Z)- und (E)-4-Phenyl-2-methoxybuten-2 61

Die PGC-Trennung der beiden Isomeren gelang nicht, deshalb wurden die Spektren und die Elementaranalysen von einem Gemisch der beiden Isomeren angefertigt. Das bei der PGC aufgefangene Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
60	6%	493
61a	76%	644
61b	18%	667

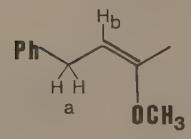
Die Zuordnung eines der beiden Peaks bei 644 und 667 sec zu jeweils einem der isomeren Enolether 61a und 61b konnte nicht vorgenommen werden. Daß 61a einer der beiden gesuchten Enolether ist, scheint auf Grund des NMR-Spektrums und der Elementaranalyse sicher. Die Schlußfolgerung, daß der Peak bei 667 sec das andere Isomere ist, wird durch folgende Tatsachen gestützt:

a) Die Elementaranalyse des Gemisches stimmt mit dem berechneten Wert überein.

b) Das AGC zeigt auf mehreren verschiedenen Säulen ähnliche Retentionszeiten für 61a und 61b.

IR (CCl_4): 3100/3080/3060/3025/3000/2940/2905/2835/1665/1605/1495/1470/1455/1440/1395/1385/1280/1230/1210/1170/1155/1080/1030/960/930/835/725/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,85	3H	s	$-CH_3$ a
3,35	2H	d; J_{ab}=7,5Hz	
3,5	3H	s	$-OCH_3$ b
4,5	1H	t; J_{ba}=7,5Hz	
7,15	5H	br.s	Ph-

Analyse: $C_{11}H_{14}O$ (162,2 g/mol)

	%C	%H
berechnet	81,44	8,70
gefunden	81,32	8,58

8.2. Photolysen von 16 in Methanol/Isopropenylmethylether

8.2.1. Analyse der Photolyselösungen

Bei der GC-Analyse wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten gemessen (die Produkte 21, 22, 60, 61, 27 und 62 wurden schon bei der Analyse der Desaminierungslösungen nachgewiesen und sind hier nicht noch einmal aufgeführt, siehe 8.1.1.):

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
20	273	408
63	1960	2722
64	724	1088
65	778	1088
66	2247	2066
67	2524	2014

a) Säule: 25 m Marlophen, 100°C

b) Säule: 35 m OV 101, 100°C

8.2.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.3.2.

8.2.2.1. (E)- und (Z)-1-Phenyl-2-methoxy-2-methylcyclopropan 64 und 65

Eine Lösung von 350 mg 16 in 25 ml Isopropenylmethylether wurde mit einem Hg-Hochdruckbrenner in einer Duranapparatur 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert. Dieser hatte folgende Zusammensetzung:
AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
21	10%	246
64	43%	400
65	42%	422
Rest	5%	

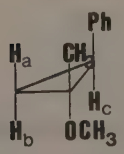
Die Reindarstellung der beiden Isomeren wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie vorgenommen:
PGC (4 m Carbowax, 180°C)

Produkt	t_R(min)
64	67
65	73

(E)-1-Phenyl-2-methoxy-2-methylcyclopropan 64
(enthielt 3,5% 65)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2980/2960/2930/2900/2820/1605/1500/1465/1450/1385/1240/1230/1205/1190/1155/1100/1090/1060/1015/940/910/900/860/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,9-1,7	2H	k	a, b
1,26	3H	s	$-CH_3$
2,40	1H	dd; J_{ca}=7,5Hz, J_{cb}=10 Hz	c
3,42	3H	s	$-OCH_3$
7,15	5H	br.s	Ph-

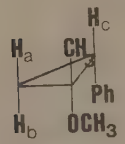
Zur Elementaranalyse wurde ein 1:1-Gemisch der beiden Isomeren 64 und 65 verwendet.

Analyse: $C_{11}H_{14}O$ (162,2 g/mol)	%C	%H
berechnet	81,44	8,70
gefunden	81,44	8,62

(Z)-1-Phenyl-2-methoxy-2-methylcyclopropan 65
(enthielt 1,7% 64)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/3000/2960/2930/2900/2830/1605/1500/1460/1440/1390/1380/1310/1300/1285/1250/1210/1095/1070/1020/945/920/900/840/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,9-1,4	2H	k	a, b
1,54	3H	s	$-OCH_3$
1,89	1H	dd; J_{ca}=6,5Hz, J_{cb}=9,5Hz	c
3,01	3H	s	$-CH_3$
7,15	5H	br.s	Ph-

8.2.2.2. (E)- und (Z)-2-Phenyl-3-methoxy-3-methyloxetan 66 und 67

Eine Lösung von 0,5 ml Benzaldehyd 21 in 10 ml Isopropenylmethylether wurde 1,5 h bei 10°C in einem Durangefäß belichtet. Nach dem Einengen der Lösung und der Kurzwegdestillation des Rückstandes ergab die GC-Analyse folgendes:

AGC (25 m Marlophen, 120°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
21	3%	252
66	35%	1041
67	54%	1145
Rest	8%	

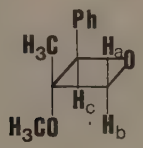
Die Reindarstellung der beiden Isomeren gelang mit Hilfe der PGC:

PGC (2 m Marlophen, 180°C)

(E)-2-Phenyl-3-methoxy-3-methyloxetan 66
(enthielt 3,7% 67)

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2970/2930/2875/2820/1605/
1495/1450/1380/1355/1320/1305/1255/1235/1205/
1165/1130/1120/1070/1060/980/915/700/650.

NMR (CCl_4):

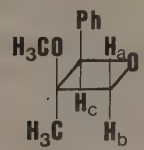


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,99	3H	s	$-CH_3$
3,25	3H	s	$-OCH_3$
4,07	1H	d; J_{gem}=6Hz	a, b
4,54	1H	d; J_{gem}=6Hz	
5,50	1H	s	c
7,15	5H	br.s	Ph-

(Z)-3-Phenyl-2-methoxy-2-methyloxetan 67
(enthielt 2,8% 66)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2965/2940/2880/2820/1600/
1495/1455/1380/1330/1255/1220/1205/1180/1135/
1065/985/920/855/695/660.

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,50	3H	s	$-CH_3$
2,67	3H	s	$-OCH_3$
4,24	1H	d; J_{gem}=6Hz	a,b
4,44	1H	d; J_{gem}=6Hz	
5,15	1H	s	c
7,15	5H	br.s	Ph-

Die Elementaranalyse wurde von einem Gemisch der beiden Isomeren angefertigt.

AGC (25 m Marlophen, 100°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
66	42%	2152
67	56%	2415
Rest	2%	

Analyse: $C_{11}H_{14}O_2$ (178,2 g/mol)	%C	%H
berechnet	74,13	7,93
gefunden	73,99	7,86

8.3. Photolysen von 17 in Methanol/Isopropenylmethylether

8.3.1. Durchführung der Photolysen

Bei der Photolyse von 17 wurde eine ähnliche Apparatur verwendet wie bei der Bestrahlung von Phenyldiazomethan 16, lediglich das Ringgefäß bestand nicht aus Duran sondern aus Quarz. Die Belichtungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach beendeter Photolyse wurde eine oder mehrere Proben der Lösung zur Analyse in ein GC eingespritzt, wobei für 20 und 63 und die beiden neuen Produkte 68 und 69 folgende Retentionszeiten bestimmt wurden:

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
20	261	408
63	1868	2896
68	733	987
69	1289	1228

a) Säule: 25 m Marlophen, 100°C
b) Säule: 35 m OV 101, 100°C

8.3.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.3.3.

(E)- und (Z)-1-Phenyl-2-methoxypropen 68 und 69 und 3-Phenyl-2-methoxypropen 146 [57]

2 g Phenylacetondimethylacetal (11 mmol), 50 mg Pyridin und 100 mg 85%ige Phosphorsäure wurden 2 h bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen gab man 5 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzu, extrahierte mit Ether, trocknete über Magnesiumsulfat und unterzog den eingeengten Etherextrakt einer Kurzwegdestillation.[56] Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:

AGC (25 m Marlophen, 100°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
146	5%	529
68	33%	760
24	17%	816
Acetal	35%	928
69	10%	1324

Die Reindarstellung der 3 Isomeren wurde mit Hilfe der PGC vorgenommen. Dabei war allerdings nur eine Reinheit von maximal 90% zu erreichen, da alle 3 Verbindungen während der Trennung isomerisierten.

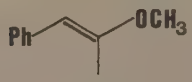
PGC (4 m Carbowax, 165°C)

Produkt	t_R(min)
146	21
68	26
69	42

(E)-1-Phenyl-2-methoxypropen 68 (Reinheit 90%)

IR (CCl_4): 3085/3060/3025/3000/2955/2940/2910/2835/
1650/1600/1575/1495/1470/1455/1440/1395/1315/
1245/1195/1180/1160/1080/1070/975/915/880/700/640

NMR (CCl_4):



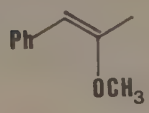
δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,96	3H	s	$-CH_3$
3,59	3H	s	$-OCH_3$
5,48	1H	br.s	-CH=
7,10	5H	br.s	Ph-

Das NMR-Spektrum zeigt gute Übereinstimmung mit der Literatur.(57)

(Z)-1-Phenyl-2-methoxypropen 69 (enthielt 14% 68 und 6% 146)

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2995/2940/2840/1655/1600/
1495/1470/1455/1440/1395/1380/1355/1310/1290/
1245/1230/1210/1195/1180/1155/1080/1060/915/
875/700

NMR (CCl_4):



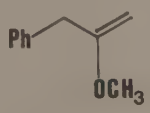
δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,98	3H	s	$-CH_3$
3,64	3H	s	$-OCH_3$
5,18	1H	br.s	-CH=
7,0-7,4	5H	k	Ph-

Auch das Spektrum des (Z)-Isomeren stimmt gut mit der Literatur überein.(57)

3-Phenyl-2-methoxypropen 146 (enthielt 15% 68 und 5% 69)

IR (CCl_4): 3085/3060/3030/3000/2960/2940/2910/2840/
1655/1605/1500/1465/1455/1345/1305/1285/1245/
1200/1180/1065/1030/950/700

NMR (d^6-Benzol):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,19	3H	s	$-OCH_3$
3,37	2H	s	Ph-CH_2-
3,89	2H	s	$=CH_2$
7,17	5H	br.s	Ph-

9. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.

9.1. Desaminierungen von 18 in Methanol/Isobutylen

9.1.1. Durchführung der Desaminierungen

Zum Befüllen der Druckbirne wurde diese mit Hilfe eines Aceton/Eis-Kühlbades auf -20°C heruntergekühlt. Methanol und Isobutylen, ebenfalls -20°C kalt, wurden mit einer vorgekühlten Pipette abgemessen und in die Druckbirne eingefüllt. Ansonsten war die Durchführung und Aufarbeitung der Desaminierungen analog denen in 6.2. und 8.1.1..
Bei der gaschromatographischen Analyse wurden folgende Retentionszeiten der Produkte bestimmt:

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
20	227	409
21	288	373
22	407	575
27	863	469
30	1170	1126
71	292	714
72	328	810
73	715	1694

a) Säule: 25 m Marlophen, 90°C
b) Säule: 35 m OV 101, 100°C

Zur Berechnung der X_{MeOH}-Werte wurden folgende Dichten berücksichtigt: Methanol 0,830 g/ml [82a] und Isobutylen 0,642 g/ml [82e] (jeweils bei -20°C).
Bei den Desaminierungen und Photolysen in 3.4. verwendete man Lösungsmittelgemische mit folgenden Volumenverhältnissen von Methanol zu Olefin:

V_{MeOH}/V_{Olefin}	X_{MeOH}
0,25	0,36
0,40	0,48
0,50	0,53
1,00	0,69
2,00	0,82

9.1.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.4.1.

9.1.2.1. 4-Phenyl-2-methylbutanol-2 76

Die Darstellung von 76 erfolgte nach einer Vorschrift von Klages [58] durch Umsetzung von 62 mit Methylmagnesiumjodid.

Ansatz: 14,8 g 62 (100 mmol)
Ausbeute: 12,6 g 76 (77 mmol; 77% d.Th.) (58)
Sdp.: 119 - 122°C / 14 mm Hg (Lit.: 121°C / 13 mm Hg)

IR (Film): 3550/3370/3080/3060/3025/2965/2930/2860/
1605/1585/1495/1475/1455/1380/1365/1275/1215/
1155/1125/1075/1035/930/915/900/770/740/700

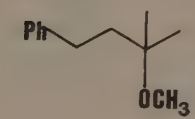
9.1.2.2. 4-Phenyl-2-methyl-2-methoxybutan 73

Unter Erwärmen wurden 0,4 g Kalium (10,2 mmol) in einer Lösung aus 3 g 76 (18,3 mmol) und 15 ml trockenem Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen gab man 2 g Methyljodid (14,1 mmol) hinzu, ließ über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend 4 h unter Rückfluß rühren. Nach dem abermaligen Abkühlen wurde hydrolysiert, mit Ether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert.
Die Reindarstellung von 73 wurde gaschromatographisch durchgeführt.
PGC (2 m Carbowax + KOH, 170°C)

Produkt	t_R(min)
73	25
76	58

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2970/2935/2825/1605/1585/1500/1475/1460/1385/1370/1305/1280/1250/1215/1200/1190/1160/1150/1130/1080/1035/875/855/730/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,15	6H	s	$-CH_3$
1,5-1,8	2H	k	$-CH_2-CO$
2,4-2,75	2H	k	$Ph-CH_2-$
3,1	3H	s	$-OCH_3$
7,05	5H	br.s	Ph-

Analyse: $C_{12}H_{18}O$ (178,3 g/mol)

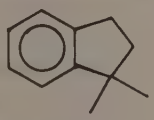
	%C	%H
berechnet	80,85	10,18
gefunden	80,71	10,14

9.1.2.3. 2-Methyl-4-phenylbuten 71 [59] und 2-Methyl-4-phenylbuten-2 72 [60]

Eine Mischung aus 1 g 76 (6,1 mmol) und 100 mg 85%iger Phosphorsäure wurde 4 h bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen gab man Wasser hinzu, extrahierte mit Ether, trocknete die Extrakte, destillierte das Lösungsmittel ab und führte vom Rückstand eine Kurzwegdestillation durch. Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:

AGC (25 m Marlophen, 90°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
147	68%	312
71	5%	402
72	27%	473



147

Die Produkte wurden mit GC präparativ abgetrennt:

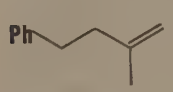
PGC (3 m Marlophen, 140°C)

Produkt	t_R(min)
147	27
71	33
72	39

2-Methyl-4-phenylbuten 71

IR (CCl_4): 3080/3055/3020/2970/2925/2850/1645/1605/1495/1455/1375/1290/1250/1175/1080/1030/890/695

NMR ($CDCl_3/CCl_4$):

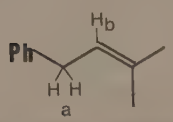


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,78	3H	br.s	$-CH_3$
2,15-2,45	2H	k	$-CH_2-C=$
2,65-2,9	2H	k	$Ph-CH_2-$
4,73	2H	br.s	$=CH_2$
7,20	5H	br.s	Ph-

2-Methyl-4-phenylbuten-2 72

IR (CCl_4): 3085/3060/3025/2970/2915/2855/1605/1495/1455/1440/1380/1105/1075/1030/985/930/855/725/700

NMR (CCl_4):



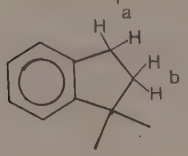
δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,73	6H	br.s	$-CH_3$
3,28	2H	br.d; J_{ab}=7,5Hz	a
5,25	1H	t[a]; J_{ba}=7,5Hz	b
7,06	5H	br.s	Ph-

a) Das Triplett zeigt eine Sekundäraufspaltung durch die Kopplung mit den 6 Allylprotonen.

1,1-Dimethylindan 147

IR (CCl_4): 3060/3020/3010/2940/2850/1475/1450/1380/1360/1320/1310/1295/1270/1215/1110/1080/1020/720/705

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,23	6H	s	$-CH_3$
1,86	2H	t; J_{ba}=7Hz	b
2,83	2H	t; J_{ab}=7Hz	a
7,05	4H	br.s	Ph-

9.2. Desaminierung von 4-Phenyl-2-methyl-2-aminobutan 75

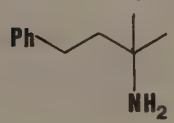
9.2.1. Darstellung von 75

Die Darstellung von 75 erfolgte nach einer Vorschrift von Christol, Laurent und Mousseron [61] durch Umsetzung des Alkohols 76 mit HCN im Sinne einer Ritter-Reaktion.
Ansatz: 4 g 76 (24 mmol)
Ausbeute: 2,1 g 75 (13 mmol; 54% d.Th.)

AGC (101 m Marlophen + KOH, 170°C) t_R = 1393 sec
Reinheit: 98,5%

IR (Film): 3340/3260/3080/3055/3020/2950/2920/2855/
1605/1585/1495/1470/1455/1385/1365/1225/1210/
1180/1115/1070/1030/850/765/730/700

NMR ($CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,15	8H	br.s	$-NH_2$ und $-CH_3$
1,45-1,8	2H	k	$-CH_2-C$
2,45-2,8	2H	k	$Ph-CH_2-$
7,15	5H	br.s	Ph-

9.2.2. Durchführung der Desaminierungen

In einen 50 ml Zweihalskolben wurden 50 mg Amin 75 (0,31 mmol) und 25 ml Wasser gegeben. Mit 2n-Perchlorsäure stellte man einen pH-Wert von ca. 3,5 ein (Überprüfung mit einem pH-Meter). Danach gab man gleichzeitig weitere Perchlorsäure und eine wässrige Natriumnitrit-Lösung hinzu (insg. 1,3 mmol $NaNO_2$ in 5 ml Wasser), und zwar so, daß der pH-Wert in einem Bereich von 3,5 - 3,8 blieb. Es wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich sättigte man die wässrige Lösung mit NaCl, extrahierte mit Ether, trocknete die Extrakte und engte sie über eine Kolonne ein.

Bei der GC-Analyse wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R(sec)
71	241
72	263
76	965

Säule: 25 m Marlophen, 120°C

9.3. Photolysen von 16 in Methanol/Isobutylen

9.3.1. Durchführung der Photolysen

Der Versuchsaufbau entsprach dem bei der Belichtung von 16 in Methanol/Vinylmethylether (siehe 6.7.). Die Kühlung des Lampenschachts und der Photolyselösung wurde mit Hilfe eines Kryostaten vorgenommen. Als Kühlflüssigkeit diente Methanol von -20°C.
Bei der GC-Analyse wurden für 20 und 73 und die neuen Produkte 77, 78 und 79 folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
20	356	412
73	1933	1791
77	369	611
78	1220	1003
79	1310	1110

a) Säule: 25 m Marlophen, 80°C
b) Säule: 35 m OV 101, 100°C

9.3.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.4.2.

9.3.2.1. 1-Phenyl-2,2-dimethylcyclopropan 77 (62)

Eine Lösung von 0,2 g 16 (1,7 mmol) in 10 ml Isobutylen wurde 4 h bei -30°C in einem Durangefäß belichtet. Anschließend ließ man das Lösungsmittel verdampfen und führte mit dem Rückstand eine Kurzwegdestillation durch.

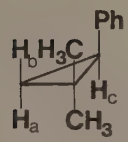
Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:
AGC (25 m Marlophen, 80°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
77	86%	371
21	9%	525
71	2%	545
Rest	3%	

Die Reindarstellung von 77 wurde mit Hilfe von PGC vorgenommen:
PGC (2 m Carbowax + KOH, 130°C) t_R = 15 min

IR (Film): 3080/3050/3020/2985/2935/2880/2860/1600/1580/1495/1450/1370/1260/1210/1120/1090/1070/1055/1025/950/930/910/840/780/730/700

NMR ($CDCl_3/CCl_4$) (62)



δ/ppm	Anzahl	Form		Zuordnung
0,70-0,82	2H	k		a, b
0,79	3H	s		$-CH_3$
1,22	3H	s		$-CH_3$
1,87	1H	dd;	J_{ca}=8Hz, J_{cb}=6Hz	c
7,16	5H	k		Ph-

9.3.2.2. 2-Phenyl-3,3-dimethyloxetan 79 (63) und
2-Phenyl-4,4-dimethyloxetan 78

Eine Lösung von 1 g Benzaldehyd 21 in 10 ml Isobutylen wurde in einem Durangefäß 2 h bei -25°C belichtet. Anschließend ließ man die Lösung aufwärmen, wobei Isobutylen abdampfte, und führte mit dem Rückstand eine Kurzwegdestillation durch. Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:

AGC (25 m Marlophen, 80°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
21	5%	527
78	19%	1238
79	74%	1344
Rest	2%	

Durch PGC konnten beide Isomere rein dargestellt werden:

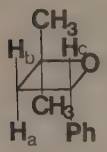
PGC (4 m Carbowax + KOH, 170°C)

Produkt	t_R(min)
78	42
79	50

2-Phenyl-4,4-dimethyloxetan 78

IR (CCl_4): 3085/3060/3020/2965/2920/2870/1605/1495/1450/1380/1370/1265/1215/1145/995/975/905/855/695

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form		Zuordnung
1,31	3H	s		$-CH_3$
1,43	3H	s		$-CH_3$
2,18	1H	dd;	J_{ac}= 8Hz, J_{ab}=11Hz	a
2,63	1H	dd;	J_{bc}= 8Hz	b
5,40	1H	t ;	J_{ca}= 8Hz, J_{cb}= 8Hz	c
7,15	5H	br.s		Ph-

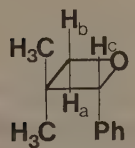
Analyse: $C_{11}H_{14}O$ (162,2 g/mol)

	%C	%H
berechnet	81,44	8,70
gefunden	81,56	8,70

2-Phenyl-3,3-dimethyloxetan 79

IR (Film): 3080/3060/3020/2950/2920/2860/1605/1585/1495/1465/1450/1390/1375/1355/1265/1245/1215/1175/1075/1005/985/935/890/855/745/700/655

NMR (CCl_4):

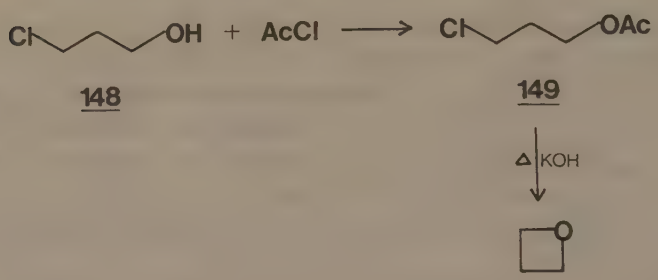


δ/ppm	Anzahl	Form		Zuordnung
0,80	3H	s		$-CH_3$
1,37	3H	s		$-CH_3$
4,12	1H	d	J_{gem}=5Hz	a
4,36	1H	d		b
5,35	1H	s		c
7,17	5H	br.s		Ph-

Die geminalen Kopplungskonstanten bei 78 (J_{ab} = 11 Hz) und 79 (J_{ab} = 5 Hz) zeigen gute Übereinstimmung mit denen des Grundgerüsts, Oxetan, bei dem die Kopplungskonstanten für die Protonen in 2-Stellung zu 6,02 Hz und die in 3-Stellung zu 11,15 Hz gemessen wurden. (83)

10. Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.

10.1. Darstellung von Oxetan



Ausgangspunkt der Synthese war 3-Chlorpropanol 148, das mit Acetylchlorid acetyliert wurde. (64) Das entstandene 3-Chlor-1-acetoxypropan 149 wurde mit heißer, konzentrierter Kalilauge zum Oxetan umgesetzt. (65)

10.1.1. 3-Chlor-1-acetoxypropan 149

Die Acetylierung von 149 wurde nach einer Vorschrift von Lespieau (64) durchgeführt.

Ansatz: 25 g 148 (0,26 mol)
Ausbeute: 24,5 g 149 (0,18 mol; 69% d.Th.) (64)
Sdp.: 75 - 78°C / 15 Torr (62 - 63°C / 8 Torr)

10.1.2. Oxetan

Die Darstellung von Oxetan erfolgte nach einer Vorschrift von Noller. (65)

Ansatz: 45 g 149 (0,33 mol)
Ausbeute: 9,2 g Oxetan (0,159 mol; 48% d.Th.)
Sdp.: 45 - 53°C (Lit.: 47 - 48°C) (65)
IR (Film): 2970/2935/2880/1455/1235/1135/1030/985/900

10.2. Desaminierungen von 18 in Oxetan/Methanol

10.2.1. Durchführung der Desaminierungen

Die Desaminierungen wurden ähnlich denen in 8.1.1. durchgeführt (Befüllen der Druckbirne und Abmessen der Lösungsmittel bei Raumtemperatur).

Zur Berechnung der X_{MeOH}-Werte wurden folgende Dichten berücksichtigt: Methanol 0,791 g/ml [82a] und Oxetan 0,893 g/ml [82f] (jeweils bei 20°C).
Bei den Desaminierungen und Photolysen in 3.5. verwendete man Lösungsmittelgemische mit folgenden Volumenverhältnissen von Methanol zu Oxetan:

V_{MeOH}/V_{Oxetan}	X_{MeOH}
0,33	0,35
0,67	0,52
1,00	0,62
1,50	0,76
3,00	0,83

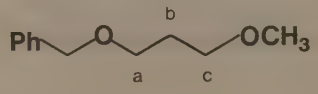
10.2.2. Darstellung von Trimethylenglykolmethylbenzylether 80

Zu einer Lösung von 1,2 g Natrium (52 mmol) in 10 g Trimethylenglykolmonomethylether (dargestellt durch Methylierung des mono-Natriumsalzes von Trimethylenglykol mit Methyljodid) [84] wurden 5 g Benzylbromid (29 mmol) getropft. Anschließend wurde 30 min bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen gab man Wasser hinzu, extrahierte mit Pentan, trocknete die Extrakte und destillierte das Lösungsmittel ab.
Ausbeute: 2,7 g Rohprodukt in 85%iger Reinheit
(13 mmol 80; 44% d.Th.)

Die Reindarstellung von 80 erfolgte mit PGC.
PGC (4 m Carbowax, 180°C) t_R = 48 min

IR (Film): 3080/3060/3025/2945/2920/2860/2805/1495/1480/1450/1195/1115/1095/1030/740/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,77	2H	quintett $J_{ba}=J_{bc}=6,5Hz$	b
3,22	3H	s	$-OCH_3$
3,37	2H	t	
3,45	2H	t $J_{ab}=J_{cb}=6,5Hz$	a, c
4,40	2H	s	$Ph-CH_2-$
7,20	5H	br.s	Ph-

Analyse: $C_{11}H_{16}O_2$ (180,3 g/mol)	%C	%H
berechnet	73,30	8,95
gefunden	73,44	8,95

10.3. Photolysen von 16 in Oxetan/Methanol

10.3.1. GC-Analyse der Photolyse-Lösungen

Die GC-Analyse ergab folgende Retentionszeiten der Produkte:

Produkt	t_R(sec)
20	256
21	345
22	523
27	1238
80	1842
81	530
82	998
83	1111

Säule: 25 m Marlophen, 100°C

10.3.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.5.2.

10.3.2.1. 2-Phenyltetrahydrofuran 82

a) 3-Benzoylpropionsäure 86

Die Darstellung von 86 erfolgte nach einer Vorschrift von Somerville und Allen [26] durch Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Bernsteinsäureanhydrid 85.
Ansatz: 17 g 85 (170 mmol)
Ausbeute: 14 g 86 (79 mmol; 46% d.Th.)
Smp.: 113 - 115°C (Lit.: 116°C) [26]

b) 3-Benzoylpropionsäuremethylester 87

Die Darstellung von 87 erfolgte nach einer Vorschrift von Letsinger und Pollart [27] durch Veresterung von 86.
Ansatz: 13,1 g 86 (74 mmol)
Ausbeute: 7,5 g 87 (39 mmol; 53% d.Th.) [27]
Sdp.: 92 - 96°C / 0,02 Torr (105°C / 0,4 mm Hg)

c) 1-Phenylbutan-1,4-diol 88

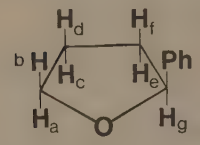
Die Darstellung von 88 erfolgte nach einer Vorschrift von Letsinger und Pollart durch Reduktion von 87 mit Lithiumalanat. [27]
Ansatz: 7,3 g 87 (38 mmol)
Ausbeute: 6 g 88 (36 mmol; 95% d. Th.)
Smp.: 63 -64°C (Lit.: 65 - 66°C) [27]

d) 2-Phenyltetrahydrofuran 82

Die Darstellung von 82 erfolgte nach einer Vorschrift von Letsinger und Pollart [27] durch Ringschluß von 88 unter Säure-Katalyse.
Ansatz: 5,8 g 88 (35 mmol)
Ausbeute: 3,6 g 82 (24 mmol; 69% d.Th.) [27]
Sdp.: 113°C / 21 Torr (Lit.: 105°C / 14 mm Hg)

IR (Film): 3080/3060/3025/2965/2945/2860/1605/1495/
1455/1365/1350/1305/1285/1215/1180/1080/1060/
1030/920/755/700

NMR ($CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,65-2,45	4H	k	c,d,e,f
3,8-4,25	2H	k	a,b
4,88	1H	t; J_{ge}=7Hz J_{gf}=7Hz	g
7,30	5H	br.s	Ph-

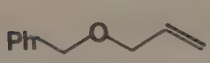
10.3.2.2. Allylbenzylether 81 (66)

Zu einer Lösung von 1,2 g Natrium (52 mmol) in 10 ml Allylalkohol wurden 5 g Benzylbromid (29 mmol) zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen gab man Wasser hinzu, extrahierte mit Pentan, trocknete die Extrakte und destillierte das Lösungsmittel ab.

Ausbeute: 2,7 g 81 (18 mmol; 62% d.Th.)

IR (Film): 3080/3060/3020/2965/2910/2845/1640/1605/1580/1490/1450/1420/1390/1360/1345/1260/1200/1090/1070/1030/990/920/735/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
3,91	2H	m	$-CH_2-C=$
4,21	2H	s	$Ph-CH_2-$
5,0-5,4	2H	k	$=CH_2$
5,8	1H	m	-CH=
7,20	5H	br.s	Ph-

10.3.2.3. 2-Benzyloxetan 83

Eine Lösung von 250 mg Phenyldiazomethan (2,1 mmol) in 10 ml Oxetan wurde 1 Tag in einem Durangefäß bei Raumtemperatur belichtet. Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand kurzwegdestilliert und einer GC-Analyse unterzogen:

AGC (25 m Marlophen, 100°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
81	13%	525
82	79%	986
83	8%	1095

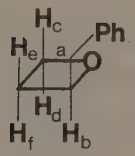
83 wurde mit PGC abgetrennt:

PGC (4 m Carbowax + KOH, 165°C)

Produkt	t_R(min)
82	98
83	103

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2970/2935/2880/1605/1500/ 1455/1365/1230/1165/1080/1065/1035/980/950/ 845/700

NMR ($CCl_4/CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
2,3-2,9	2H	k	c,d
3,00	1H	d; J_{ab} =6,5Hz	a
3,03	1H	d; $J_{a'b}$=6,5Hz	a'
4,43	1H	m	
4,58	1H	m	e,f
5,02	1H	quintett; $J_{ba}=J_{bc}=J_{bd}=$ 6Hz	b
7,23	5H	br.s	Ph-

Analyse: $C_{10}H_{12}O$ (148,2 g/mol)

	%C	%H
berechnet	81,04	8,16
gefunden	80,85	8,11

10.4. Photolysen von Diazoessigester 91 in Oxetan/Methanol

10.4.1. Darstellung von Diazoessigsäureäthylester 91

Die Darstellung von 91 erfolgte nach einer Vorschrift von Womack und Nelson[67] durch Nitrosierung von Glycinäthylesterhydrochlorid.

Ansatz: 28 g Glycinäthylesterhydrochlorid (0,2 mol)
Ausbeute: 15,1 g 91 (132 mmol, 66% d.Th.)
Sdp.: 50°C / 20 Torr (Lit.: 42°C / 5 Torr)[68]

IR (Film): 3110/3090/2970/2925/2900/2865/2100/1690/1480/1465/1445/1400/1375/1350/1300/1245/1190/1095/1045/1030/965/935/870/745

10.4.2. Durchführung der Photolysen

Die Photolysen von 91 wurden analog denen von 16 in Methanol/Oxetan durchgeführt (siehe 10.3.).

Zur Bestimmung der Produkte von 90 mit Methanol wurde 91 in MeOH allein photolysiert. Bei der GC-Analyse der Photolyselösung wurde folgende Produktverteilung gefunden:

AGC (35 m OV 101, 85°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
97	6%	269
98	29%	312
99	55%	315
100	10%	386

Diese Verteilung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten[29], auf Grund dessen die Zuordnung der Produkte 97 - 100 vorgenommen wurde.

Bei der Photolyse von 91 in Methanol/Oxetan wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten gemessen:

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
97	270	192
98	313	232
99	316	232
100	387	935
105	1536	2287
106	538	540
107	751	899
108	758	1000

a) Säule: 35 m OV 101, 85°C
b) Säule: 25 m Marlophen, 75°C

10.4.3. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.5.4.2.

10.4.3.1. Allyloxyessigsäure 106 (69)

Zu einer Lösung von 1 g Natrium (43 mmol) in 20 ml Allylalkohol wurden 2,5 g Chloressigsäureäthylester (20 mmol) gegeben und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend hydrolysierte man mit Wasser, extrahierte mit Pentan, trocknete die Extrakte und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand hatte folgende Zusammensetzung:

AGC (25 m Marlophen, 90°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
106	22%	336
150[a]	44%	678
Rest	34%	

a) 150: Allyloxyessigsäureallylester

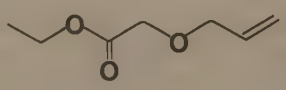
Die Reindarstellung von 106 gelang mit Hilfe von PGC.

PGC (3 m Marlophen, 140°C)

Produkt	t_R(min)
106	27
150	50

IR (CCl_4): 3080/2980/2935/2900/2875/1755/1450/1430/
1380/1350/1275/1205/1140/1115/1035/990/965/
930/860/

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,29	3H	t; J=7Hz	$\underline{CH_3}$-CH_2-
3,93	2H	s	-O-$\underline{CH_2}$-CO
4,00	2H	m	-CH_2-C=
4,15	2H	q; J=7Hz	CH_3-$\underline{CH_2}$-
5,0-5,4	2H	k	=CH_2
5,80	1H	m	-CH=

10.4.3.2. 2-Tetrahydrofurancarbonsäureäthylester 107 (70)
und Oxetan-2-essigsäureäthylester 108

Eine Lösung von 0,5 ml 91 in 10 ml Oxetan wurde in einem Durangefäß 4 h bei Raumtemperatur belichtet. Anschließend destillierte man das Lösungsmittel über eine Kolonne ab und unterzog den Rückstand einer Kurzwegdestillation. Die GC-Analyse ergab folgende Produktverteilung:

AGC (25 m Marlophen, 90°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
106	11%	343
107	65%	533
108	17%	576
Rest	7%	

Die Reindarstellung der beiden Isomeren 107 und 108 erfolgte mit PGC:

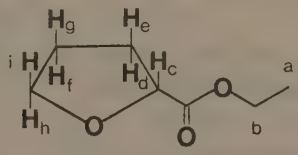
PGC (3 m Marlophen, 140°C)

Produkt	t_R(min)
107	41
108	44

2-Tetrahydrofurancarbonsäureäthylester 107

IR (CCl_4): 2980/2880/1750/1480/1465/1450/1375/1350/ 1300/1275/1200/1185/1095/1040/940/860

NMR (d^6-Benzol):

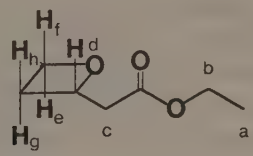


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,04	3H	t; J_{ab}=6,4Hz	a
1,3-2,05	4H	k	d,e,f,g
3,6-4,1	2H	k	h,i
4,02	2H	q; J_{ba}=6,4Hz	b
4,46	1H	dd; J_1=5,2Hz J_2=6,3Hz	c

Oxetan-2-essigsäureäthylester 108

IR (Film): 2980/2940/2880/1730/1470/1450/1400/1380/ 1340/1315/1260/1200/1180/1095/1035/1005/980/ 950/860

NMR (d^6-Benzol):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,02	3H	t; J_{ab}=7Hz	a
2,0-2,6	2H	k	e,f
2,60	1H	d; J_{cd}=7Hz	c
2,69	1H	d; $J_{c'd}$=7Hz	c'
4,00	2H	q; J_{ba}=7Hz	b
4,2-4,6	2H	k	g,h
5,16	1H	quintett $J_{dc}=J_{de}=J_{df}$=7Hz	d

Analyse: $C_7H_{12}O_3$ (144,2 g/mol)	%C	%H
berechnet	58,32	8,39
gefunden	58,19	8,31

10.4.3.3. (3-Methoxypropoxy)-Essigsäureäthylester 105

Die Darstellung von 105 erfolgte analog der Synthese von (2-Methoxyäthoxy)-Essigsäureäthylester. (71)

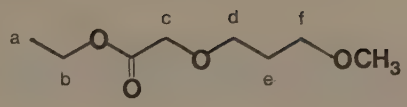
a) (3-Methoxypropoxy)-Essigsäure 151 (72)

Zu einer Lösung von 1,3 g Natrium (57 mmol) in 13 g 3-Methoxypropanol wurden 2,25 g feste Chloressigsäure (24 mmol) gegeben. Anschließend wurde 2,5 h bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen neutralisierte man mit gasförmigem Kohlendioxid, destillierte das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahierte mit Ether. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die nicht weiter gereinigt wurde.
Ausbeute: 1 g Rohprodukt von 151 .

b) (3-Methoxypropoxy)-Essigsäureäthylester 105

Eine Mischung aus 1 g Rohprodukt der Säure 151, 1 g absolutem Äthanol, 2Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 0,1 g wasserfreiem Kupfersulfat wurde über Nacht bei 50°C gerührt. Die sich bildende gelbe Flüssigkeit wurde abdekantiert und kurzwegdestilliert. Zur Reindarstellung wurde PGC verwendet.
PGC (2 m Carbowax, 155°C) t_R = 48 min
IR (CCl_4): 2980/2930/2880/2820/1755/1480/1450/1435/
1380/1280/1205/1145/1125/1100/1035/970/930/865

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,27	3H	t; J_{ab}=7Hz	a
1,77	2H	quintett $J_{ed}=J_{ef}$=6Hz	e
3,23	3H	s	$-OCH_3$
3,35	2H	t	
3,49	2H	t $J_{de}=J_{df}$=6Hz	d,f
4,10	2H	s	c
4,17	2H	q; J_{ba}=7Hz	b

10.5. Photolysen von 91 in Methanol/Vinylmethylether

10.5.1. Durchführung der Photolysen

Die Photolysen von 91 wurden analog denen von 16 in Methanol/Vinylmethylether durchgeführt (siehe 6.7.).

Bei der GC-Analyse wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R(sec)[a]	t_R(sec)[b]
97	323	862
98	332	927
99	336	927
100	421	2287
101	402	1139
102	717	1757
103	600	1223

a) Säule: 35 m OV 101, 80°C

b) Säule: 84 m Carbowax, 130°C

92 war in den Photolyse-Lösungen nicht nachweisbar (Säule a): 1418 sec; Säule b): 2197 sec).

10.5.2. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.5.4.1.

10.5.2.1. Cis- und trans-2-Methoxycyclopropancarbonsäure-äthylester 103 und 102 und Vinyloxyessigsäure-äthylester 101

Eine Lösung von 0,5 ml 91 in 10 ml Vinylmethylether wurde 2,5 h in einer Duranapparatur bei 0°C belichtet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand kurzwegdestilliert und einer GC-Analyse unterzogen.

AGC (35 m OV 101, 80°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
101	6%	404
102	61%	608
103	29%	725
Rest	4%	

Die Reindarstellung der 3 Komponenten 101, 102 und 103 erfolgte mit PGC:

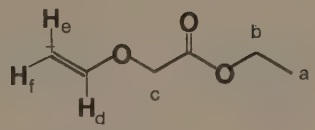
PGC (3 m Marlophen, 110°C)

Produkt	t_R(min)
101	17
102	23
103	41

Vinyloxyessigsäureäthylester 101

IR (CCl_4): 3100/2980/2940/2900/1760/1740/1620/1445/1380/1330/1280/1200/1185/1160/1035/960/720

NMR ($CCl_4/CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form		Zuordnung
1,31	3H	t;	J_{ab}= 7,3Hz	a
4,09	1H	dd;	J_{fe}= 2,8Hz	f
			J_{fd}= 6,7Hz	
4,16	1H	dd;	J_{ef}= 2,8Hz	e
			J_{ed}=14,3Hz	
4,24	2H	q;	J_{ba}= 7,3Hz	b
4,27	2H	s		c
6,45	1H	dd;	J_{df}= 6,7Hz	d
			J_{de}=14,3Hz	

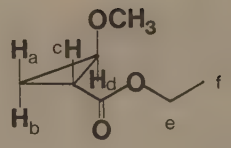
Analyse: $C_6H_{10}O_3$ (130,14 g/mol)

	%C	%H
berechnet	55,37	7,75
gefunden	55,26	7,66

Trans-2-Methoxycyclopropancarbonsäureäthylester 102

IR (CCl_4): 2980/2930/2895/2820/1720/1455/1430/1400/
1385/1325/1300/1265/1235/1210/1180/1140/1100/
1070/1055/1030/970/950/910/870/720

NMR ($CCl_4/CDCl_3$):

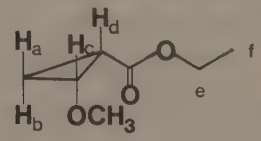


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,1-1,3	2H	k	a,b
1,25	3H	t; J_{fe}=6,2 Hz	f
1,71	1H	8 Linien; J_{db}=9,5Hz; J_{dc}=2,0Hz; J_{da}=5,9Hz	d
3,37	3H	s	$-OCH_3$
3,49	1H	8 Linien; J_{cd}=2,0Hz; J_{ca}=J_{cb}=4,9Hz	c
4,10	2H	q; J_{ef}=6,2Hz	

Cis-2-Methoxycyclopropancarbonsäureäthylester 103

IR (CCl_4): 2980/2930/2900/2830/1735/1450/1430/1400/1380/1370/1355/1300/1265/1240/1195/1170/1135/1085/1070/1035/980/940/910/875/860

NMR ($CCl_4/CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,03	1H	8 Linien; J_{ad}=7,4Hz; J_{ac}=6,6Hz; J_{ab}=5,0Hz	a
1,28	3H	t; J_{fe}=7,0Hz	f
1,4-1,8	2H	k	b,d
3,32	3H	s	$-OCH_3$
3,48	1H	6 Linien; J_{cb}=4,7Hz; J_{ca}=J_{cd}=6,6Hz	c
4,18	2H	q; J_{ef}=7,0Hz	e

Die Zuordnung der beiden Isomeren erfolgte auf Grund der Beobachtung, daß die cis-Kopplungskonstante der Protonen im Cyclopropanring meistens größer ist als die trans-Kopplung. [74] Diesen Effekt kann man deutlich bei der Kopplungskonstante von H_d und H_e erkennen. So ist J_{de} = 2,0 Hz bei der trans-Verbindung 102 und 6,6 Hz bei cis-103.

10.5.2.2. 4,4-Dimethoxybuttersäureäthylester 92

a) Formylbernsteinsäureäthylester 94

Die Darstellung von 94 erfolgte nach einer Vorschrift von Wislicenius, Böklen und Reuthe. [28]
Ansatz: 15 g Bernsteinsäureäthylester 93 (86 mmol)
Ausbeute: 7,5 g 94 (37 mmol; 43% d.Th.)
Sdp.: 145 - 150°C / 20 Torr (Lit.: 125 - 140°C / 12 - 15 Torr) [28]

b) Formylpropionsäureäthylester 95

Die Darstellung von 95 erfolgte nach einer Vorschrift von Wislicenius, Böklen und Reuthe. [28]
Ansatz: 3 g 94 (15 mmol)
Ausbeute: 1,1 g 95 (8,5 mmol; 56% d.Th.)

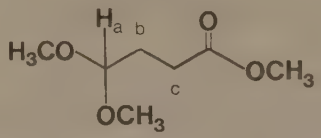
c) 4,4-Dimethoxybuttersäuremethylester 96

0,5 g Aldehyd 95 (3,8 mmol), 1 ml Orthoameisensäuremethylester, 1 ml Methanol und eine Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure wurden 30 min bei 60°C gerührt. Anschließend gab man gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzu, extrahierte mit Ether, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand enthielt zu 80% die Verbindung 96, die mit Hilfe von PGC abgetrennt wurde.

PGC (3 m Carbowax, 150°C) t_R = 30 min

IR (CCl_4): 2980/2940/2820/1740/1435/1385/1360/1260/1190/1165/1120/1080/1060/955/925/895

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,6-1,95	2H	k	b
2,05-2,4	2H	k	c
3,20	6H	s	$-OCH_3$
3,57	3H	s	$-CO_2CH_3$
4,24	1H	t; J_{ab}=6Hz	a

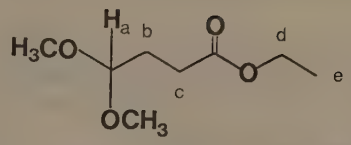
d) 4,4-Dimethoxybuttersäureäthylester 92 (75)

In eine Lösung von 50 mg Natrium (2,2 mmol) in 8 ml Äthanol wurden 0,45 g des Rohprodukts von 96 (enthielt ca. 2 mmol 96) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man destillierte Äthanol ab und gab zu dem Rückstand 4 ml Äthyljodid. Nachdem die Reaktionsmischung eine weitere halbe Stunde bei 40°C gerührt hatte, wurde das überschüssige Äthyljodid abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert. Die Reindarstellung von 92 wurde mit Hilfe von PGC vorgenommen.

PGC (3 m Carbowax, 150°C) t_R = 18 min

IR (CCl_4): 2970/2925/2895/2825/1730/1460/1440/1420/1385/1370/1350/1300/1260/1175/1120/1080/1060/990/970/910

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,24	3H	t; J_{ed}=7Hz	e
1,7-1,95	2H	k	b
2,05-2,4	2H	k	c
3,20	6H	s	$-OCH_3$
4,04	2H	q; J_{de}=7Hz	d
4,26	1H	t; J_{ab}=6Hz	a

11. Synthesen und Umsetzungen zu 3.7.

11.1. Darstellung von trans-Dimethylstilbenoxid 121

11.1.1. 2,3-Diphenylbutanol-2 123

Die Darstellung von 123 erfolgte nach einer Vorschrift von Becker et al. [39] durch Umsetzung des Ketons 59 mit Phenylmagnesiumbromid.
Ansatz: 25,8 g 59 (174 mmol)
Ausbeute: 30 g Rohprodukt von 123 (ca. 130 mmol; 75% d.Th.)

11.1.2. Cis- und trans-Dimethylstilben 124 und 125 [39]

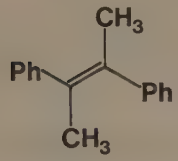
Eine Lösung von 30 g 123 (130 mmol) und 0,15 g Jod in 100 ml Toluol wurde über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen trocknete man über Magnesiumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab. Bei der Zugabe von wenig Methanol zu dem flüssigen Rückstand bildete sich ein feiner, weißer Niederschlag, der abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen wurde. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol betrug der Schmelzpunkt 103°C (Lit.: 104°C) [39].

Die cis-Verbindung konnte durch Auskristallisieren der Mutterlauge im Kühlschrank gewonnen werden. Der Niederschlag wurde abfiltriert und einmal aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 65°C (Lit.: 66 - 67°C) [76].
Ausbeute: 4,2 g trans-125 (20 mmol; 15% d.Th.)

Trans-Dimethylstilben 125

IR (CCl_4): 3070/3045/3010/2970/2925/2905/2845/1600/1580/1490/1440/1370/1255/1090/1075/1020/910/700

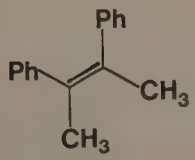
NMR (CCl_4): (77)



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,90	6H	s	$-CH_3$
7,15	10H	s	Ph-

Cis-Dimethylstilben 124

NMR (CCl_4): (77)



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
2,44	6H	s	$-CH_3$
7,15	10H	s	Ph-

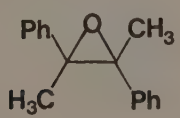
11.1.3. Trans-Dimethylstilbenoxid 121

Die Darstellung von 121 erfolgte nach einer Vorschrift von Becker et al. (39) durch Epoxydierung von 125 mit Peressigsäure.

Ansatz: 4,2 g 125 (20 mmol)
Ausbeute: 3,2 g 121 (14 mmol; 70% d.Th.)
Smp.: 108°C (Lit.: 107°C) (39)

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2990/2960/2920/2865/1605/1495/1445/1375/1265/1105/1060/1025/940/915/850/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
2,44	6H	s	$-CH_3$
7,15	10H	s	Ph-

11.2. Durchfürung der Photolysen von 121

Die Photolysen von 121 in Methanol wurden analog denen von Stibenoxid 17 in einer Quarzapparatur bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der GC-Analyse wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten bestimmt:

Produkt	t_R(sec)
119	512
122	1153
126	879
127	1196

Säule: 35 m OV 101, 70°C

11.3. Darstellung von 1-Methoxy-1-phenyläthan 126 (78)

Zur Lösung von 1 g Kalium (26 mmol) in 20 ml 1-Phenyläthanol wurden 5 g Methyljodid (35 mmol) gegeben. Nachdem 1 h bei 60°C gerührt worden war, hydrolysierte man, extrahierte mit Ether und trocknete über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. (78)

Sdp.: 60 - 80°C / 50 mm Hg (Lit.: 88°C / 62 mm Hg)

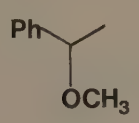
Das Destillat hatte folgende Zusammensetzung:
AGC (35 m OV 101, 70°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
126	60%	881
127	32%	1203
Rest	8%	

Die Reindarstellung von 126 erfolgte mit PGC.

IR (CCl_4): 3080/3060/3020/2970/2925/2900/2880/2860/2810/1600/1490/1450/1370/1350/1325/1300/1280/1215/1190/1110/1090/1060/1025/1000/990/910/865/700

NMR (CCl_4):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,35	3H	d; J=6,5Hz	$-CH_3$
3,13	3H	s	$-OCH_3$
4,15	1H	q; J=6,5Hz	Ph-C<u>H</u>-
7,21	5H	br.s	Ph-

12. Synthesen und Umsetzungen zu 3.7.

12.1. Darstellung von trans-Diäthylstilbenoxid 132

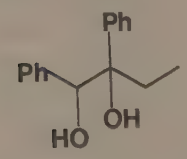
12.1.1. 1,2-Diphenylbutan-1,2-diol 135

Die Darstellung von 135 erfolgte nach einer Vorschrift von Tiffeneau und Dorlencourt [40] durch Umsetzung von Benzoin 134 mit Äthylmagnesiumbromid.

Ansatz: 27 g 134 (127 mmol)
Ausbeute: 25 g 135 (103 mmol; 81% d.Th.)
Smp.: 114°C (Lit.: 117°C) [40]

IR (KBr-Preßling): 3500-3250/3080/3045/3020/2975/2960/2920/2870/1595/1580/1495/1450/1385/1340/1280/1250/1200/1140/1095/1040/1010/970/910/755/730/695

NMR ($CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,8	3H	t; J=7Hz	$-CH_3$
2,1	2H	q; J=7Hz	$-CH_2-$
2,65	2H	br.s	-OH
4,8	1H	s	Ph-CH-
7,0-7,35	10H	k	Ph-

12.1.2. 2,2-Diphenylbutanal 136 [40]

Eine Mischung von 25 g 135 (103 mmol) und 375 g 20%iger Schwefelsäure wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen, wobei 136 vom Wasserdampf übergetrieben wurde. Die aufgefangene wässrige Phase sättigte man mit Kochsalz und extrahierte sie mit Ether. Die Ether-Extrakte wurden getrocknet, eingeengt und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert.
Ausbeute: 11 g 136 (49 mmol, 48% d.Th.)

IR (Film): 3075/3045/3010/2960/2925/2860/2800/1715/
1595/1580/1490/1450/1380/1280/1210/1105/1030/
755/700

12.1.3. 3,3-Diphenylhexanol-4 137

Die Darstellung von 137 erfolgte nach einer Vorschrift von Simamura und Suzuki [41] durch Umsetzung von 136 mit Äthylmagnesiumjodid.
Ansatz: 11 g 136 (49 mmol)
Ausbeute: 10 g 137 (39 mmol; 80% d.Th.)

IR (Film): 3540/3440/3080/3050/3020/2960/2930/2870/
1595/1580/1490/1450/1380/1030/970/755/700

12.1.4. Cis- und trans-Diäthylstilben 139 und 138 [41]

Eine Lösung von 10 g 137 (39 mmol) und 1,6 g Schwefelsäure in 50 g Eisessig wurde 3 Tage lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Pentan extrahiert. Man trocknete die Pentan-Extrakte, rotierte das Lösungsmittel ab und unterzog den Rückstand einer Kurzwegdestillation. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5 g. Eine Kristallisation des Produktgemisches gelang nicht, deshalb wurde die Auftrennung der Produkte mit Hilfe von HPLC vorgenommen.

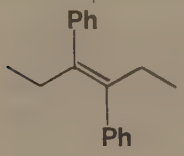
Die HPLC-Bedingungen waren:

Säule:	K7 Si60-5µm unpolar
Laufmittel:	n-Hexan
Durchfluß:	8 ml/min
t_R:	138 - 10 min
	139 - 12 min

Trans-Diäthylstilben 138

IR (CCl_4): 3070/3050/3010/2960/2930/2870/1595/1575/1495/1460/1440/1375/1320/1280/1105/1070/1025/905/830/700

NMR (CCl_4): (77)

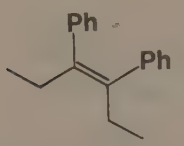


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,74	6H	t; J=7Hz	$-CH_3$
2,10	4H	q; J=7Hz	$-CH_2-$
7,15	10H	br.s	Ph-

Cis-Diäthylstilben 139

IR (CCl_4): 3075/3050/3020/2960/2930/2870/1595/1575/1490/1460/1440/1375/1265/1075/1030/915/890/700

NMR (CCl_4): (77)



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,02	6H	t; J=7Hz	$-CH_3$
2,15	4H	q; J=7Hz	$-CH_2-$
7,05	10H	br.s	Ph-

Die Zuordnung der beiden Isomeren erfolgte durch Vergleich der chemischen Verschiebung mit den in der Literatur angegebenen Werten. (77)

12.1.5. Trans-Diäthylstilbenoxid 132

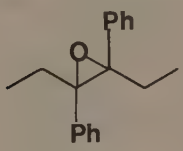
Zu einer Lösung von 1 g des Rohprodukts aus der Stilbenherstellung in 5 ml Chloroform wurden langsam 2,4 ml 40%ige Peressigsäure (gepuffert mit 0,2 g Natriumacetat) getropft. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur rühren, schüttete die Reaktionsmischung in Wasser und extrahierte mit Methylenchlorid. Die organische Phase wurde mit 20 ml einer 10%igen Natriumcarbonatlösung gerührt, mit Wasser neutral gewaschen,und schließlich wurde das Lösungsmittel abrotiert.

Die Abtrennung von 132 wurde mit Hilfe von HPLC vorgenommen:

HPLC Säule: K7 Si60-5µm unpolar
Laufmittel: Hexan/Ether 100:1
Durchfluß: 8,5 ml/min
t_R: 8 min

IR (CCl_4): 3080/3060/3025/2975/2940/2880/1605/1585/1500/1465/1450/1380/1315/1300/1070/1030/960/940/915/870/705/665

NMR ($CCl_4/CDCl_3$):



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
0,73	6H	t; J=7Hz	$-CH_3$
1,2-1,9	4H	k	$-CH_2-$
7,40	10H	br.s	Ph-

Die Epoxidierung des reinen trans-Stilbens 138, die analog zu der oben beschriebenen durchgeführt wurde, lieferte das gleiche Produkt.

12.2. Durchführung der Photolysen

Die Photolysen von 132 wurden analog denen von 121 durchgeführt, mit dem Unterschied, daß zur Bestimmung der Absolutausbeuten abgewogene Mengen n-Decan als Standard zugesetzt wurden.

Bei der gaschromatographischen Analyse wurden für die Produkte folgende Retentionszeiten bestimmt:

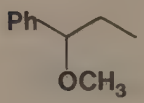
Produkt	t_R(sec)
129	302
130	374
133	1168
140	384

Säule: 25 m Marlophen, 80°C

12.3. Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 3.8.2.

12.3.1. 1-Methoxy-1-phenylpropan 140 (79)

Zu einer Lösung von 0,4 g Natrium (17 mmol) in 5 g 1-Phenylpropanol wurden 5 g Methyljodid (35 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung ließ man über Nacht rühren, gab anschließend Wasser hinzu, extrahierte mit Ether und trocknete die Ether-Extrakte über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und der Kurzwegdestillation des Rückstandes wurde aus dem Produktgemisch die Verbindung 140 mit Hilfe von PGC abgetrennt.



NMR (CCl_4):	δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
	0,88	3H	t; J=7Hz	$-CH_3$
	1,45-1,9	2H	m	$-CH_2-$
	3,11	3H	s	$-OCH_3$
	3,76	1H	t; J=6Hz	-CH-
	7,12	5H	br.s	Ph-

12.3.2. Cis- und trans-1-Phenylpropen 129 und 130 (80)

Eine Lösung von 6 g 1-Phenylpropanol (44 mmol), 9,6 g Acetanhydrid und 0,3 ml Phosphoroxychlorid wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gab man die Reaktionsmischung in 60 ml Wasser, neutralisierte sie mit Natriumcarbonat und extrahierte mit Ether. Die Ether-Extrakte wurden getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hilfe der PGC aufgetrennt.

AGC (35 m OV 101, 90°C)

Produkt	Ausbeute	t_R(sec)
129	4%	524
130	88%	602
Rest	8%	

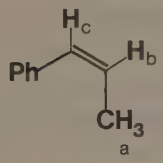
PGC (4 m OV, 140°C)

Produkt	t_R(min)
129	18
130	22

Cis-1-Phenylpropen 129

IR (CCl_4): 3080/3050/3010/2970/2930/2910/2850/1660/1600/1490/1445/1370/1245/1215/1105/1080/1005/950/915/695

NMR ($CCl_4/CDCl_3$):

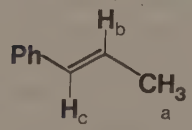


δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,94	3H	dd; J_{ab}= 7Hz, J_{ac}=1,5Hz	a
5,80	1H	8 Linien; J_{ba}=7Hz, J_{bc}=11Hz	b
6,48	1H	dq; J_{cb}=11Hz, J_{ca}=1,5Hz	c
7,32	5H	br.s	Ph-

Trans-1-Phenylpropen 130

IR (Film): 3080/3060/3025/2960/2930/2910/2850/1660/1600/1580/1495/1445/1375/1070/1030/965/805/735/690

NMR (CCl_4): (81)



δ/ppm	Anzahl	Form	Zuordnung
1,85	3H	d; J_{ab}=5,5Hz	a
5,75-6,5	2H	k	b,c
7,18	5H	br.s	Ph-

13. Literaturverzeichnis

Für einige häufig verwendete Zeitschriften werden im folgenden diese Abkürzungen benutzt:

JCS : Journal of the Chemical Society (London)
Ann. : Justus Liebigs Annalen der Chemie
Ber. : Chemische Berichte
JACS : Journal of the American Chemical Society
THL : Tetrahedron Letters
JOC : Journal of the Organic Chemistry

Für die übrigen Zeitschriften werden die gebräuchlichen Abkürzungen verwendet.

(1) W. Kirmse," Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge ", Verlag Chemie, Weinheim 1969

(2) D. Bethell, A.R. Newall, G. Stevens, D. Whittaker, JCS 1969 (B), 749

(3) D. Bethell, A.R. Newall, D. Whittaker,JCS 1971 (B), 23

(4) W. Kirmse,Ann. 666, 9 (1963)

(5) W. Kirmse, U. Richarz,Ber. 111, 1883 (1978)

(6) a) W.M. Jones, U.H. Brinker in " Pericyclic Reactions ", (Herausg.: A.P. Merchand, R.E. Lehr), Vol.I, Academic Press, New York 1977

b) K.H. Holm, L. Skattebol,JACS 99, 5480 (1977)

(7) W. Kirmse, U. Richarz,Ber. 111, 1895 (1978)

(8) W. Kirmse, H. Jendralla,Ber. 111, 1873 (1978)

(9) A. Padwa,Acc. Chem. Res. 12, 310 (1979)

(10) J.A. Pincock, R. Morchat, D.R. Arnold,JACS 95, 7536 (1973)

(11) A. Padwa, T.J. Blacklock,JACS 99, 2345 (1977)

(12) a) W. Spaleck, Dissertation Bochum 1981

b) W. Kirmse, W. Spaleck,Angew. Chem. 93, 791 (1981)

(13) a) P.J. Kropp in " Organic Photochemistry, Vol. 4 ", (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker, New York 1979
b) G. Reverdy, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 1136
c) W. Kirmse, K. Loosen, H.D. Sluma, JACS 103, 5935 (1981)
(14) a) G.L. Closs, R.A. Moss, JACS 86, 4043 (1964)
b) R.A. Moss, U.H. Dolling, JACS 93, 954 (1971)
c) W. Kirmse, " Carbene Chemistry ", Academic Press, New York 1971
d) M. Jones, R.A. Moss," Carbenes, Vol. I ", John Wiley, New York 1973
e) R.A. Moss, M.A. Joyce, JACS 99, 1262 (1976)
(15) a) H. Kristinsson, G.W. Griffin, JACS 88, 1579 (1966)
b) H. Dietrich, G.W. Griffin, THL 1968, 153
(16) a) W. Kirmse, G. Wächtersbach, Ann. 707, 44 (1967)
b) W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 (1973)
(17) a) Boivin, Boivin, Can. J. Chem. 29, 478 (1951)
b) E.H. White, JACS 77, 6008 (1955)
c) E.A. Werner, JCS 115, 1093 (1919)
(18) M. Lissel, E.V. Dehmlow, Ber. 114, 1210 (1981)
(19) Pham van Chiem, Dissertation Bochum, in Vorbereitung
(20) T.H. Lowry, K.S. Richardson," Mechanism and Theory in Organic Chemistry ", Harper and Row, New York 1976, S. 713
(21) a) W. Kirmse, L. Horner, H.Hoffmann, Ann. 614, 19 (1958)
b) P.D. Bartlett, T.G. Traylor, JACS 84, 3408 (1962)
(22) a) R.W. Taft, R.H. Martin, F.W. Lampe, JACS 87, 2490 (1965)
b) R.H. Martin, F.W. Lampe, R.W. Taft, JACS 88, 1353 (1966)
(23) H. Perst," Oxonium Ions in Organic Chemistry ", Verlag Chemie, Weinheim 1971

(24) a) V. Franzen, L. Fikentscher Ann. 617, 1 (1958)
b) G.P. Agopian, D.W. Brown, M. Jones, THL 34, 2931 (1976)
c) H. Iwamura, Y. Imahashi, K.Kushida, K. Aoki, S. Satoh,Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1690 (1976)
(25) a) W.D. Ollis, M. Rey, I.O. Sutherland,JCS Chem. Comm. 1975, 543
b) K. Chantrapromma, W.D. Ollis, I.O. Sutherland, JCS, Chem. Comm. 1978, 670
(26) L.F. Somerville, C.F.H. Allen, Org. Synth., Coll. Vol. II, 81
(27) R.L. Letsinger, D.F. Pollart, JACS 78, 6084 (1956)
(28) W. Wislicenius, E. Böklen, F. Reuthe, Ann. 363, 340 (1908)
(29) a) T. DoMinh, O.P. Strausz, H.E. Gunning JACS 91, 1261 (1969)
b) H. Chaimovich, R.J. Vaughan, F.H. Westheimer, JACS 90, 4088 (1968)
c) H. Tomioka, H. Okuno, Y. Izawa, JOC 45, 5278 (1980)
(30) a) R.A. Moss, M. Jones," Carbenes, Vol. II ", John Wiley, New York 1975
b) W. von E. Doering, W.A. Henderson,JACS 80, 5274 (1958)
(31) a) L. Radom, H.F. Schaefer, M.A. Vincent, Nouv. J. Chim. 4, 411 (1980)
b) R. Noyori, M. Yamakawa, W. Ando, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 811 (1978)
(32) a) siehe (14b), (14e)
b) Cheng-Tung Lin, P.P. Gaspar, THL 21, 3553 (1980)
(33) H. Tomioka, JACS 101, 256 (1979)
(34) H. Tomioka, Y. Izawa, JACS 99, 6128 (1977)
(35) H. Tomioka, G.W. Griffin, K. Nishiyama JACS 101, 6009 (1979)
(36) R. Srinivasan," Organic Photochemical Synthesis, Vol. 1 ", John Wiley, New York 1971
(37) H. Kristinsson, THL 1966, 2343

(38) C.M. Suter, A.W. Weston, JACS 64, 533 (1942)
(39) R.S. Becker et al., JACS 92, 1302 (1970)
(40) Tiffeneau, Dorlencourt, Ann. Chim. Phys. 16, 256 (1909)
(41) O. Simamura, H. Suzuki, Bull. Chem Soc. Jpn. 27, 234 (1954)
(42) E.M. van Duzee, H. Adkins, JACS 57, 147 (1935)
(43) G. Wittig, L. Löhmann, Ann. 550, 260 (1942)
(44) E. Fischer, E. Hoffa, Ber. 31, 1992 (1898)
(45) A. Kretov, A. Bakakina, Chem. Abstr. 24, 1998[9] (1929)
(46) H.T. Clarke, JCS 101, 1801 (1912)
(47) D.S. Tarbell, M.C. Paulson, JACS 64, 2844 (1942)
(48) Kirrmann, Ann. Ch. 11, 261 (1929)
(49) M.H. Palomaa, E.J. Salmi, K. Suoja, Ber. 72, 316 (1939)
(50) K. Freudenberg, F. Blümmel, Ann. 440, 52 (1924)
(51) T. Shono, Y. Matsumura, JOC 35, 4157 (1970)
(52) H. Ley, Ber. 51, 1818 (1918)
(53) C.D. Gutsche, D.W. Griffiths, JOC 36, 2184 (1971)
(54) a) C.D. Hurd, H.T. Bollmann, JACS 55, 699 (1933)
b) The Sadtler Standard NMR Spectra, 14337M, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia 1973
(55) a) J. Colonge, L. Pichat, Bull. Soc. Ch. Fr. 1949, 177
b) H Ishikawa, T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2059 (1978)
(56) Autorenkollektiv," Organikum ", VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, S. 261
(57) M. Gaudry, A. Marquet, Bull. Soc. Ch. Fr. 1969, 4178
(58) A. Klages, Ber. 37, 2314 (1904)
(59) P. Warrick, W.H. Saunders, JACS 84, 4095 (1962)
(60) L. Bateman, J.I. Cunneen, JCS 1951, 2289
(61) H. Christol, A. Laurent, M. Mousseron, Bull. Soc. Ch. Fr. 1961, 2313
(62) P.H. Mazzocchi, R.S. Lustig, G.W. Craig, JACS 92, 2169 (1970)

(63) F. Nerdel, H. Kaminski, P. Weyerstahl, Ber. 102, 3679 (1969)
(64) R. Lespieau, Bull. Soc. Ch. Fr. 7, 254 (1940)
(65) C.R. Noller, Org. Synth., Coll. Vol. III, 392
(66) J.v. Braun,Ber. 43, 1352 (1910)
(67) E.B. Womack, A.B. Nelson, Org. Synth., Coll. Vol. III, 392
(68) G.S. Skinner, JACS 46, 737 (1924)
(69) R.M. Evans, L.N. Owen, JCS 1949, 247
(70) W.E. Kaufmann, R. Adams, JACS 45, 3041 (1923)
(71) M.H. Palomaa, U. Toukola, Ber. 66, 1629 (1933)
(72) M.H. Palomaa, T.A. Siitonen, Ber. 63, 3117 (1930)
(73) Y. Kasuyama, Y. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 724 (1976); 52, 1944 (1979)
(74) D.H. Williams, I. Fleming," Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung ", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 112
(75) Rohm and Haas Co. U.S.P. 2,533,279 (1949)
(76) L.Anke, D. Reinhard, P. Weyerstahl, Ann. 1981, 591
(77) M. Katayama, S. Fujiwara, H. Suzuki, Y. Nagai, J. Mol. Spectr. 5, 85 (1960)
(78) E.D. Hughes, C.K. Ingold, A.D. Scott, JCS 1937, 1201
(79) W.R.R. Park, G.F. Wright, JOC 19, 1435 (1954)
(80) E. Späth, G. Koller, Ber. 58, 1268 (1925)
(81) The Sadtler Standard NMR Spectra, 14721M, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia 1973
(82) a) Dittmar, Fawsitt, Trans. roy. Soc. Edinb. 33, 523 (1885/88)
b) Schostakowskii, Tjupaew, J. Gen. Chem. USSR 21, 1830 (1951)
c) O. Maass, E.H. Boomer, JACS 44, 1714 (1922)
d) J.C. Krantz et al., Chem. Abstr. 1943, 4799
e) C.C. Coffin, O. Maass, JACS 50, 1433 (1928)
f) J.S. Allen, H. Hibbert, JACS 56, 1398 (1934)

(83) D.F. Ewing, K.A. Holbrook, R.A. Scott, Org. Magn. Res. 7, 554 (1975)

(84) R. Pummerer, M. Schönamsgruber, Ber. 72, 1838 (1939)

Den Herren Dr. F. Scheidt und H. Raskopf danke ich für die Unterstützung bei gaschromatographischen Problemen.

Den Herren V. Zellmer, G. Hellwig und U. Jansen danke ich für viele hilfreiche Diskussionen und zahlreiche gemeinsam geleerte Becher Tee.

Herrn Günter Hucks und meinem Vater danke ich für die Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

L E B E N S L A U F

Name	:	Klaus Friedrich
Geboren	:	7. 1. 1954 als Sohn der Eheleute Wilhelm und Edith Friedrich
Familienstand	:	ledig
Schulausbildung:		April 1960 - April 1964 Ev. Volksschule Lange Str., Rheinhausen April 1964 - Mai 1972 Math.-Naturw. Gymnasium Rheinhausen Abitur 18. 5. 1972
Beginn des Studiums	:	November 1972
Bundeswehr	:	Juli 1973 - Oktober 1974
Studium	:	Vordiplom 10. 10. 1975 Diplom 12. 12. 1979 stud. Hilfskraft seit April 1979